Nancy-Université
INPL

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.
Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur au même titre que sa version papier. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.
D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite entraîne une poursuite pénale.

Contact SCD INPL: mailto:scdinpl@inpl-nancy.fr

LIENS

Code de la propriété intellectuelle. Articles L 122.4
Code de la propriété intellectuelle. Articles L 335.2 – L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Nancy-Université INPL

Centre de Recherche Public Gabriel Lippmann

THESE

présentée à

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Ecole doctorale **E**nergie, **M**écanique, **Ma**tériaux

pour obtenir le grade de

Docteur de l'INPL

Spécialité : Science et Ingénierie des Matériaux et Métallurgie

par

Lex Pillatsch

Bombardement ionique O^-, F^-, Cl^-, Br^- et I^- en SIMS : génération par duoplasmatron et étude du potentiel analytique

Soutenue publiquement le 28 octobre 2010

Directeur de thèse :	Prof. Hubert Scherrer	(Ecole des Mines de Nancy)
Co-directeur de thèse :	Dr. Tom Wirtz	(CRP-Gabriel Lippmann)

Membres du Jury :

Président du Jury:	Prof. Henri-Noël MIGEON	(CRP-Gabriel Lippmann)
Rapporteurs :	Prof. Günter BORCHARDT	(TU Clausthal-Zellerfeld)
	Prof. Camille RIPOLL	(Faculté des Sciences de Rouen)
Examinateurs :	Prof. Hubert SCHERRER	(Ecole des Mines de Nancy)
	Prof. Pierre SECK	(Université du Luxembourg)
	Dr. Tom WIRTZ	(CRP-Gabriel Lippmann)
Membres invités :	Prof. Stanislas SCHERRER	(Ecole des Mines de Nancy)

Remerciements

Arrivé à la fin de ma thèse, je désire exprimer mes remerciements à tous ceux qui m'ont aidé et soutenu pendant ces longues années.

En premier lieu, je voudrais exprimer ma sincère gratitude à M. Tom Wirtz, qui m'a proposé ce sujet très intéressant et qui m'a toujours conseillé efficacement pendant mon travail.

Je tiens également à remercier M. Henri-Noël Migeon, directeur du département "Sciences et Analyse des Matériaux" (SAM), de m'avoir reçu dans son équipe.

Un grand merci à M. Hubert Scherrer, professeur à l'École des Mines de Nancy, pour avoir dirigé et encadré ma thèse.

Mes remerciements s'adressent en plus à Messieurs les professeurs Camille Ripoll, de la Faculté des Sciences de Rouen et Günter Borchardt, de la TU Clausthal-Zellerfeld pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce mémoire.

Merci à Messieurs Stanislas Scherrer et Pierre Seck d'avoir accepté d'être membres de ce jury de thèse.

J'exprime toute mon amitié aux membres de l'équipe d'Instrumentation Scientifique:

- Merci à Yves, David et Oleksiy pour les discussions utiles lors des pauses café.
- Merci également à Catalina pour son soutien scientifique et moral dans le labo.
- Mes remerciements s'adressent aussi à Patrick pour ses précieux conseils et à Beatrix, Nora, Quyen, Ludovic, Peter, Andrei et Antoine pour leur bonne humeur durant ces années de travail.

- Que Rachid et Mathieu soient remerciés pour leurs avis et leurs bricolages.
- Merci également aux membres de l'équipe qui m'ont accompagné temporairement au cours de ma thèse: Audrey, Fréderic et Christophe.

Je voudrais aussi remercier Nathalie, Jean-Nicolas et Gilles pour leur aide et leurs conseils tout au long de cette thèse.

Je tiens aussi à remercier l'équipe des techniciens, spécialement Arnaud, Alain et Samir, qui m'ont assisté (plusieurs fois) à réparer les instruments.

Merci également à l'équipe de Traitement de surface:
- à David pour ses discussions intéressantes
- à Nicolas, Juliano et Remy pour leur soutien

Merci aussi à l'équipe Auger, notamment Jérôme, Sébastien et Joffrey pour leur appui pendant les mesures Auger.

Merci au personnel administratif pour leur présence et leur collaboration pendant mon travail.

Merci également au Ministère de la Culture, de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche du Luxembourg et au Fonds National de la Recherche, Service AFR pour leur soutien financier.

Finalement je tiens à remercier mes parents et mes frères, pour leur soutien au cours de ces longues années d'études

Sommaire

Introduction **1**

1. La technique SIMS **5**

1.1. Introduction 5
1.2. SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) 5
1.2.1. Principes de la technique SIMS 5
1.2.2. Domaines d'application de la technique SIMS 6
1.2.3. Les avantages et les inconvénients de la technique SIMS 8
1.2.4. Les différents types de spectromètre de masse 9
1.2.5. L'instrument Cameca IMS4f 10
1.3. Pulvérisation de la cible 14
1.3.1. Le bombardement ionique 14
1.3.2. Paramètres de pulvérisation 16
1.3.3. Profondeur d'origine des particules émises 23
1.4. Formation des ions secondaires 24
1.4.1. Choix des ions primaires 25
1.4.2. Mécanisme de formation des ions secondaires 27
1.4.3. Modèle à effet tunnel électronique 27
1.4.4. Modèle de rupture de liaison 30
1.5. Rendement utile 32
1.5.1. Relation entre le signal détecté, le rendement de pulvérisation Y et la probabilité d'ionisation $\beta^{\pm}$ 32
1.5.2. Optimisation de la probabilité d'ionisation 33
1.5.3. Effet des ions primaires implantés 33
1.5.4. Optimisation de la probabilité d'ionisation par soufflage 34

2. Le duoplasmatron **37**

2.1. Introduction 37
2.2. Le plasma 37
2.2.1. Le taux d'ionisation du plasma 38

2.2.2. La température du plasma 39
2.2.3. Distance d'écrantage 39
2.2.4. Collisions des particules dans le plasma 40
2.2.5. Le champ magnétique 41
2.3. Ionisation dans un plasma 42
2.3.1. Les ions positifs 42
2.3.2. Les ions négatifs. 43
2.4. Le Duoplasmatron 44
2.4.1. Description 44
2.4.2. Distribution du potentiel électrostatique dans le duoplasmatron. 47
2.4.3. Répartition des courants dans le duoplasmatron 49
2.4.4. Géométrie de la source 50
2.4.5. Influence de la masse des atomes du gaz sur le courant à ions 51
2.4.6. Extraction d'ions 52
2.5. Brillance de la source 53
2.6. Revue des différents duoplasmatrons 54

3. Banc test utilisé pour déterminer les propriétés du duoplasmatron et des faisceaux à ions 55

3.1. Ajustage de la source 56
3.2. La trajectoire du faisceau à ions à travers le banc test. 58
3.3. Détection des ions 61
3.4. Mesure du diamètre et détermination de la brillance 62
3.5. Filtrage de gaz 64
3.6. Résumé des conditions expérimentales 65

4. Formation et caractérisation des faisceaux à ions primaires O^-, F^-, Cl^-, Br^- et I^- 66

4.1. Introduction 66
4.2. Les différents types de gaz utilisés 66
4.2.1. SF_6 67
4.2.2. $CHClF_2$ 68
4.2.3. Br_2 et I_2 69
4.2.4. Les gaz porteurs O_2 et Ar 70

4.2.5. Injection de gaz dans le duoplasmatron....70
4.2.6. Espèces extraites des différents plasmas....71
4.2.7. Stabilité des faisceaux à ions....72
4.3. Procédure expérimentale....73
4.3.1. Détermination de la brillance maximale....73
4.3.2. Erreurs de mesures et reproductibilité....75
4.4. Le faisceau O^-....75
4.5. Etude en fonction du champ magnétique....76
4.5.1. Diamètre....77
4.5.2. Courant....78
4.5.3. Brillance....81
4.6. Etude en fonction du courant d'arc....82
4.6.1. Diamètre....82
4.6.2. Courant....83
4.6.3. Brillance....85
4.7. Etude en fonction de la pression....86
4.7.1. Diamètre....86
4.7.2. Courant....88
4.7.3. Brillance....89
4.8. Résumé des résultats expérimentaux....90
4.9. Contamination et nettoyage de la source....92
4.10. Conclusions....93

5. Analyses SIMS effectuées sous bombardement O^-, F^-, Cl^-, Br^- et I^-....95

5.1. Introduction....95
5.2. Les échantillons....95
5.3. Conditions analytiques....97
5.4. Méthodologie pour déterminer le rendement de pulvérisation et le rendement utile....99
5.4.1. Profilage en profondeur....99
5.4.2. Détermination du rendement de pulvérisation Y et du rendement utile UY....100
5.4.3. Incertitudes de mesure....102
5.5. Le rendement de pulvérisation....102

5.5.1. Résultats expérimentaux 102
5.5.2. Simulations TRIM 106
5.5.3. Comparaison entre résultats expérimentaux et TRIM 107
5.6. Concentration des ions primaires implantés 110
5.6.1. Approximation basée sur le rendement de pulvérisation 110
5.6.2. Détermination par Spectroscopie d'Electrons Auger (AES) 114
5.6.3. Comparaison et discussion 114
5.7. Rendement utile 115
5.7.1. Résultats expérimentaux 115
5.7.2. Validité du modèle d'ionisation à effet tunnel électronique 121
5.8. Effet de matrice 125
5.9. Expériences de soufflage 133
5.10. Conclusions 138

Conclusions et Perspectives 139

Bibliographie 143

Table des Figures 155

Liste des Tableaux 161

Introduction

La spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) est une technique d'analyse de surface et de films minces avec une excellente sensibilité et une bonne résolution en profondeur. Les principaux domaines d'applications sont les semi-conducteurs, les isolants tels que des verres et des céramiques, les composites, les alliages métalliques, les polymères et de plus en plus les sciences de la vie.

La technique SIMS se base sur la détection des ions secondaires émis par la surface bombardée avec des ions primaires. Elle rend possible une détection de particules avec une concentration aussi faible que le ppb. La technique SIMS est une technique non-quantitative. La sensibilité de détection des ions secondaires dépend de plusieurs facteurs, dont notamment la matrice, l'état chimique de la surface de cette matrice et la nature de l'élément à détecter.

Comme l'état chimique de la surface change avec l'implantation des ions primaires réactifs pendant le bombardement, la sensibilité de détection peut être influencée, voire optimisée. Le rendement d'ionisation des particules émises change et le rendement utile des ions secondaires peut augmenter de plusieurs ordres de grandeurs par rapport à celui d'une surface vierge.

Il est bien connu que la probabilité d'ionisation des ions secondaires électropositifs augmente avec l'implantation d'ions primaires électronégatifs dans la surface. Pour cette raison, le bombardement d'une surface avec des ions primaires O_2^+ et O^- est appliqué dans les analyses SIMS pour améliorer le rendement utile des éléments électropositifs.

La configuration optique du NanoSIMS 50 exige une polarité opposée des ions primaires et des ions secondaires. Pour cette raison, les analyses des éléments électropositifs se font par un bombardement d'ions primaires O^-.

La brillance du faisceau à ions O^-, qui est généré par une source duoplasmatron, est cependant faible comparée à celle d'autres faisceaux

d'ions réactifs tels que 0_2^+ ou Cs^+. Cette faible brillance mène à des tailles de sondes plus grandes et par suite à une moins bonne résolution latérale de l'analyse. Le potentiel du NanoSIMS 50 en termes de résolution latérale n'est donc pas disponible pour des éléments secondaires positifs : tandis qu'une résolution latérale de 50 nm est atteinte en mode secondaire négatif (sonde Cs^+), la résolution n'est que de 250 nm en mode secondaire positif (sonde O^-). Ceci limite un grand nombre d'applications du NanoSIMS en biologie, médicine et science des matériaux pour lesquels des éléments électropositifs doivent être détectés.

Le développement d'une source à ions négatifs à brillance élevée est donc souhaitable. Dans ce travail, nous étudions la faisabilité de la génération d'un faisceau à ions F^-, Cl^-, Br^- et I^- ainsi que le potentiel analytique de ce type de faisceaux.

Dans le premier chapitre, nous introduisons la technique SIMS et les processus qui sont à sa base, tels que les processus de pulvérisation et d'ionisation. L'instrument SIMS Cameca IMS4f, sur lequel les analyses de cette thèse ont été effectuées, est présenté.

Le deuxième chapitre présente la source à ions du type duoplasmatron qui a été utilisée pour la génération des faisceaux à ions primaires O^-, F^-, Cl^-, Br^- et I^-. Après une introduction générale dans les propriétés physiques d'un plasma, des explications spécifiques du processus d'ionisation des gaz utilisés dans le duoplasmatron seront données.

La présentation de l'installation expérimentale utilisée pour caractériser le duoplasmatron en mode O^-, F^-, Cl^-, Br^- et I^-, notamment en termes de brillance, sera le sujet du troisième chapitre. Les modifications du duoplasmatron nécessaires pour l'injection des gaz contenant des halogènes ainsi que la procédure de mesure des propriétés physiques des faisceaux à ions seront présentées.

Le quatrième chapitre est entièrement consacré à la caractérisation expérimentale du duoplasmatron pour les différentes espèces ioniques. Dans le cadre de l'optimisation des différents faisceaux, une étude en fonction du mélange de gaz, de la pression, du champ magnétique et du courant d'arc est effectuée. Nous déterminons notamment le courant ionique, le diamètre du faisceau et la brillance. Les spécifications liées aux différents faisceaux d'ions

halogènes sont comparées avec les caractéristiques en mode O^-, pour lequel la source a été développée initialement.

Dans le cinquième chapitre des analyses sur des semi-conducteurs et des échantillons métalliques sont réalisées par bombardement O^-, F^-, Cl^-, Br^- et I^-. L'influence de la concentration superficielle des ions primaires implantés et donc du changement de l'état chimique de la surface sur la probabilité d'ionisation sont analysés. Une étude comparative des performances analytiques obtenues avec les différents types d'ions primaires permet de déterminer le bombardement ionique le plus adapté pour les différents échantillons. Nous discutons notamment les rendements de pulvérisation, les rendements utiles et l'effet de matrice. Finalement, la concentration des ions électronégatifs à la surface est augmentée par soufflage de différents gaz sur la surface pendant le bombardement afin d'améliorer le rendement utile

Chapitre 1

1. La technique SIMS

1.1. Introduction

La spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) est une technique d'analyse de surface et de couches minces avec une sensibilité excellente. Dans ce chapitre, la technique SIMS, ses applications ainsi que les différents types de spectromètre de masse sont présentés. L'instrument Cameca IMS4f, utilisé pendant cette thèse, est présenté. Les processus de pulvérisation et d'ionisation, qui sont à la base de la technique SIMS, sont décrits. Finalement les possibilités d'optimisation d'une analyse SIMS sont discutées.

1.2. SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry)

1.2.1. Principes de la technique SIMS

La technique SIMS est une technique d'analyse de surface qui présente une excellente sensibilité et dynamique, ainsi qu'une bonne résolution latérale et/ou en profondeur suivant l'application envisagée [1]. La surface est pulvérisée par un bombardement ionique. L'énergie typique des ions primaires est entre 500 eV et 30 keV selon l'application [2, 3]. SIMS est une technique d'analyse destructive. Les ions primaires sont émis par une source à ions avant d'être accélérés vers l'échantillon à analyser. Au niveau de l'échantillon les interactions ions – substrat dépendent du type d'ions primaires, des conditions de bombardement et de la cible. Des atomes/molécules et des ions sont éjectés de l'échantillon. Pour la technique

SIMS, les ions soit positifs, soit négatifs sont détectés. Dans le spectromètre de masse, les ions sont sélectionnés selon leurs masses. Finalement, l'intensité des ions secondaires est mesurée par des détecteurs [4].
La technique SIMS est subdivisée en SIMS statique et en SIMS dynamique [5].
En SIMS statique la dose d'irradiation (max. 10^{13} ions/cm^2) est tellement faible que seulement une partie de la première monocouche est analysée. Le temps entre deux impacts d'ions primaires est suffisamment élevé pour que les cascades de collisions provoquées entre deux impacts successifs n'interfèrent pas. La zone d'impact est très peu endommagée et les molécules de la surface sont peu fragmentées. SIMS statique est donc utilisé pour l'analyse d'extrême surface et pour obtenir des informations organiques.
En SIMS dynamique les doses d'irradiation ($10^{16} – 10^{18}$ ions/cm^2) sont beaucoup plus élevées. La vitesse de pulvérisation est nettement plus importante et la composition de la cible peut être suivie jusqu'à une profondeur de quelques μm. Par contre, l'information moléculaire est détruite.

1.2.2. Domaines d'application de la technique SIMS

La technique SIMS est particulièrement sensible, ce qui la rend intéressante dans le cadre d'analyse de surface pour la détection et la localisation d'éléments avec des concentrations du ppm [2, 6], voire du ppb [7].
Une autre application du SIMS est la réalisation de profils en profondeur qui révèlent la distribution d'un ou de plusieurs éléments en fonction de la profondeur dans l'échantillon [8, 9]. Le profilage en profondeur peut être utilisé pour suivre les traces, pour analyser des implants, pour déterminer la composition d'un échantillon et pour analyser des empilements de plusieurs couches. Ceci est une application importante dans le domaine de l'analyse des semi-conducteurs. Ainsi les semi-conducteurs standards comme le Si [11-13], l'InP [14 ,15], le Ge [16, 17] et le GaAs [18, 19] sont bien étudiés.
L'analyses des alliages dans la métallurgie est un autre domaine d'application très important [20-22].

L'imagerie ionique permet de localiser les différents éléments à la surface et de suivre les éléments en profondeur. Par cette méthode, la reconstruction 3D élémentaire d'un échantillon est réalisable [23, 24].

Des applications typiques sont l'analyse de l'empilement de multicouches dans le domaine de la microélectronique, des verres et des céramiques, l'imagerie ionique en biologie (Figure 1.1) [25-27] et l'analyse de polymères.

Pour résoudre les problèmes des interférences de masse entre les ions isobariques, une optimisation de la résolution en masse est nécessaire. Un exemple très connu est la séparation de masses entre CaO et Fe qui nécessite une résolution de masse de $M/\Delta M \sim 3000$. D'autres exemples se trouvent dans [1, 28]. Le sujet des interférences de masses est important pour l'étude sédimentaire en géologie.

Une autre application SIMS est la détection des isotopes dans un échantillon. Ceci peut être utilisé pour l'analyse d'échantillons marqués isotopiquement et pour la datation, p.ex. en géologie [29, 30].

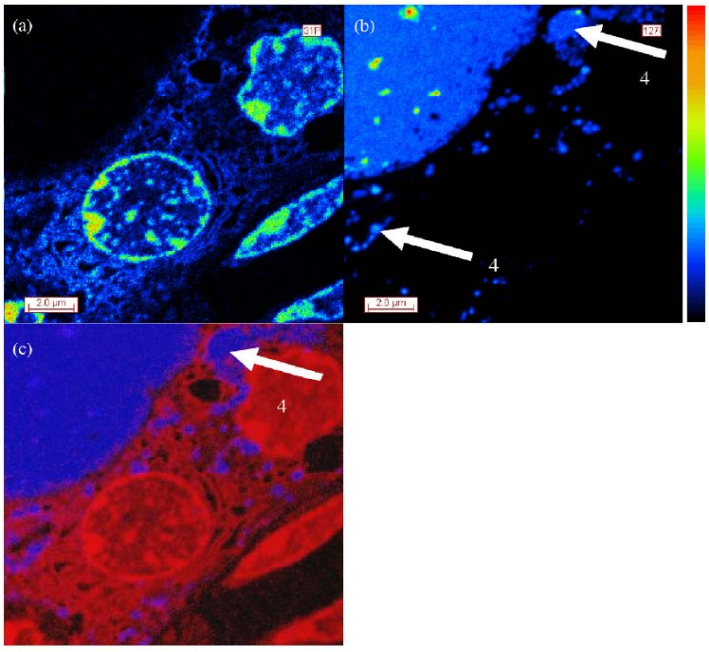


Figure 1.1.: Analyse isotopique d'une cellule de souris réalisée par le NanoSIMS 50. Distribution de l'élément ^{31}P a), de l'élément ^{127}I b) et la superposition des deux images c) [25]. Des accumulations d'iode dans la cellule thyroïde sont indiquées par des flèches.

1.2.3. Les avantages et les inconvénients de la technique SIMS

Dans le domaine de l'analyse de surface, un des avantages de la technique SIMS est la détection et la localisation d'éléments à faible concentration. Un autre point fort du SIMS est sa bonne résolution en profondeur et latérale. Tandis que le bombardement ionique à faible énergie conduit à une résolution en profondeur qui peut atteindre l'ordre du nanomètre [3], le bombardement ionique avec un faisceau finement focalisé mène à une bonne résolution latérale allant jusqu'à 50nm [31-33].

Un autre avantage de cette technique est sa dynamique importante qui se traduit par un suivi des concentrations sur plusieurs ordres de grandeurs.

La bonne résolution en masse de la technique SIMS, dépassant $M/\Delta M>50000$ [34], permet de réaliser des analyses isotopiques avec une très grande précision en éliminant les interférences en masse.

La simplicité de la préparation d'un échantillon est un autre avantage de la technique SIMS. Un des critères nécessaires pour analyser un échantillon est sa compatibilité avec l'ultravide. Afin d'éviter des accumulations de charges électriques à la surface d'un isolant pendant le bombardement ionique, celle-ci doit être métallisée.

Ces préparations sont nettement plus faciles que celles d'autres techniques d'analyse, comme par exemple en microscopie électronique à transmission, où l'épaisseur de l'échantillon doit être réduite à 200 nm.

À côté de tous ces avantages, la technique SIMS présente des désavantages qui la rendent complexe. Les résultats des analyses obtenus par la technique SIMS dépendent de plusieurs facteurs.

Au niveau du bombardement, il faut considérer la nature des ions primaires et les conditions du bombardement. L'ionisation des atomes pulvérisés de la matrice dépend fortement du type d'ions primaires et de la composition de l'échantillon ("matrice"). Ce phénomène est connu sous " effet de matrice " [1, 35].

En général, SIMS n'est pas une technique quantitative. Néanmoins, les problèmes de quantification peuvent être résolus en appliquant un modèle de

quantification dans des conditions bien déterminées, soit en utilisant des standards avec une composition proche de celle de l'échantillon à analyser, soit par déposition et par analyse des éléments sur une matrice avec des propriétés bien connues [36-38] soit en réalisant les analyses en mode MCs^+ [39-43].

Au niveau de l'échantillon, l'orientation cristallographique ainsi que des interférences possibles entre les masses sont à considérer pendant une analyse. L'orientation cristallographique des grains a également une influence sur le rendement de pulvérisation. Ce dernier dépend de la densité des différentes faces et comme chaque grain d'un échantillon polycristallin possède une orientation différente, le fond des cratères devient rugueux. Les ions secondaires proviennent de profondeurs différentes ce qui diminue la résolution en profondeur.

1.2.4. Les différents types de spectromètre de masse

Les spectromètres de masse pour les analyses SIMS, sont divisés en trois types, utilisés selon leur domaine d'application.

Dans les machines "TOF-SIMS" (Time Of Flight) la séparation de masses est réalisée en fonction d'une différence du temps de vol des ions secondaires. L'avantage du TOF-SIMS est l'analyse parallèle de toutes les masses. Par contre, le faisceau primaire du TOF-SIMS doit être pulsé ce qui mène à différents désavantages.

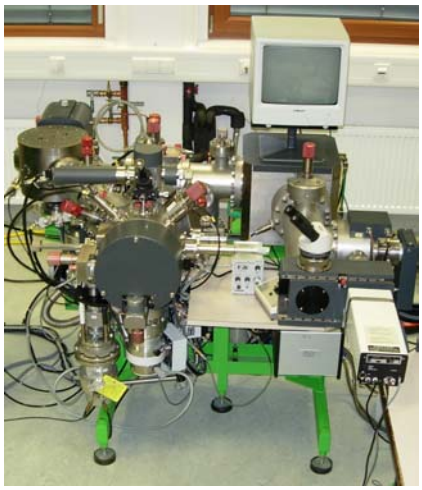
L'avantage d'un spectromètre de masse utilisant un quadrupôle pour séparer les masses consiste en sa construction simple, sa petite taille et son prix faible. Le désavantage de ce type de spectromètre est sa résolution en masse qui est la plus faible en comparant avec les autres types de spectromètres.

Le troisième groupe de spectromètres est basé sur un secteur magnétique pour séparer les différentes masses. Ce spectromètre de masse est utilisé préférentiellement pour des analyses en SIMS dynamique. Par sa résolution en masse élevée, la séparation des molécules isobariques est possible. La

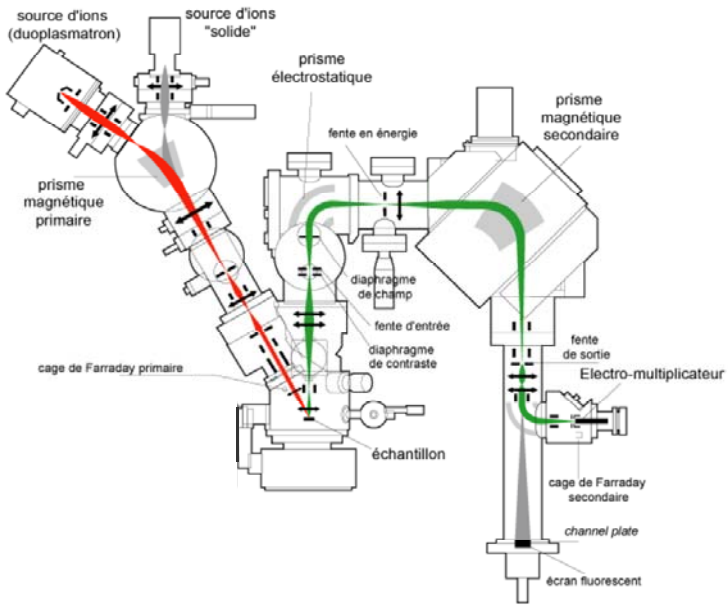
transmission élevée de ces types de spectromètres est un avantage pour la détection des éléments à faible concentration.

1.2.5. L'instrument Cameca IMS4f

Pour cette thèse, nous avons utilisé un SIMS Cameca IMS4f [44, 45]. L'IMS4f est équipé d'un spectromètre de masse double focalisation à secteur magnétique (Figure 1.2).



a)



b)

Figure 1.2. : a) Image de l'instrument Cameca IMS4f, b) Alignement optique du faisceau primaire et du faisceau secondaire à travers le SIMS Cameca IMS4f [46]

La trajectoire des ions primaires et des ions secondaires à travers le système optique du SIMS IMS4f est montrée dans Figure 1.2.

Les ions primaires générés dans la source à ions sont dirigés à travers la colonne primaire sur l'échantillon (faisceau rouge dans Figure 1.2. b)) Le faisceau primaire est filtré en masse par un champ magnétique appelé PBMF (Primary Beam Mass Filter) [47].

Après la séparation en masse des ions primaires, l'allure du faisceau primaire est entièrement contrôlée par les lentilles L_1, L_2, L_3, les stigmateurs et les déflecteurs de la colonne primaire. L'intensité du faisceau est contrôlée par les lentilles L_1 et L_2 et le diaphragme D_2 (Figure 1.3)

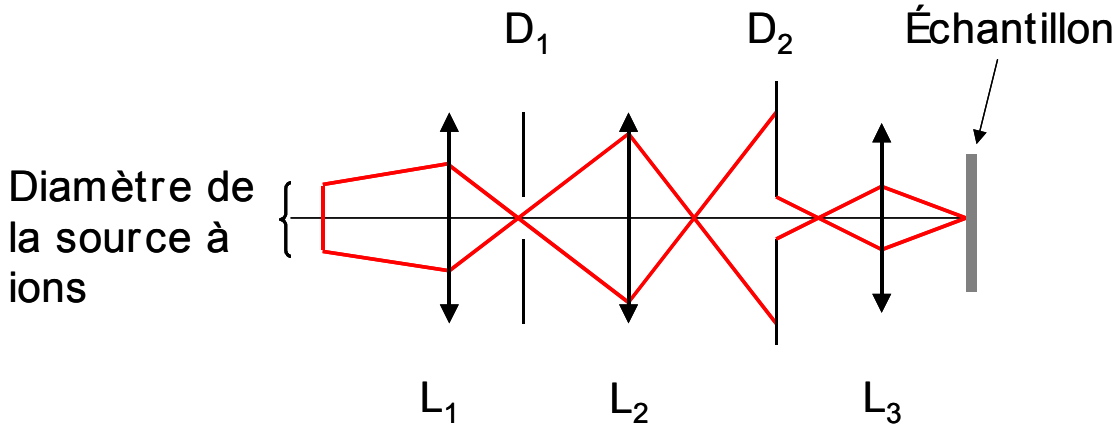


Figure 1.3. : Trajectoire du faisceau à travers les lentilles L_1, L_2 et L_3 et les diaphragmes D_1 et D_2 de la colonne primaire du SIMS IMS4f

En même temps, les aberrations spatiales du faisceau sont diminuées à l'aide du diaphragme D_2. Avec le diaphragme D_1 la résolution en masse des ions primaires peut être augmentée, si nécessaire. Le faisceau est finalement focalisé avec la lentille L_3 sur la surface de l'échantillon. Cette configuration permet une transmission maximale des ions primaires à travers la colonne primaire.

La zone de pulvérisation (maximum 500 x 500 µm) à la surface de l'échantillon est ajustée par le balayage du faisceau à ions primaires.

Les analyses sont effectuées en mode dynamique (flux d'ions primaires de $>10^{15}$ ions/cm^{2}s). Plus qu'une couche atomique est pulvérisée par seconde.

La séparation achromatique en masse des ions éjectés de l'échantillon se fait dans la colonne secondaire.

Dans la colonne secondaire du SIMS IMS4f, les ions secondaires venant de l'échantillon et accélérés par un champ électrique sont analysés. La trajectoire des ions secondaires à travers le système optique du SIMS IMS4f est marquée en vert dans la Figure 1.2. Un système de collection des ions secondaires, un système de transfert, un secteur pour séparer les ions secondaires selon leur énergie et leur masse et un secteur de détection est nécessaire pour analyser l'échantillon. Une simulation de la trajectoire des ions secondaires à travers le système optique est réalisée dans la référence [48].

L'image de l'échantillon par des ions secondaires est formée par une lentille à immersion [49]. Un champ électrique uniforme appliqué entre la surface de l'échantillon et une électrode parallèle à la surface qui est liée à la masse est utilisé pour extraire les ions secondaires.

Après l'extraction, les ions secondaires passent par un système de trois lentilles de transfert [50] avec lesquelles la zone d'analyse est définie. L'image formée par les lentilles de transfert se trouve dans le plan de la fente d'entrée. Derrière la fente d'entrée se trouve le diaphragme de contraste. Comme les lentilles de transfert projettent un cross-over dans le plan de diaphragme de contraste, ce dernier joue le rôle d'un filtre en énergie latéral des ions transmis. Les ions à énergie latérale élevée sont éliminés et ainsi, les aberrations chromatiques de l'image sont réduites.

La séparation des ions selon leurs masses se fait au niveau du spectromètre qui est constitué par la partie de la colonne secondaire comprise entre les fentes d'entré et de sortie [51]. Un filtrage en masse achromatique nécessite un spectromètre de masse à double focalisation. Ce montage résulte en une combinaison entre un secteur électrostatique et un secteur magnétique avec une lentille électrostatique (la lentille spectromètre) intercalée afin de permettre l'ajustement optique des deux secteurs en question (Figure 1.4).

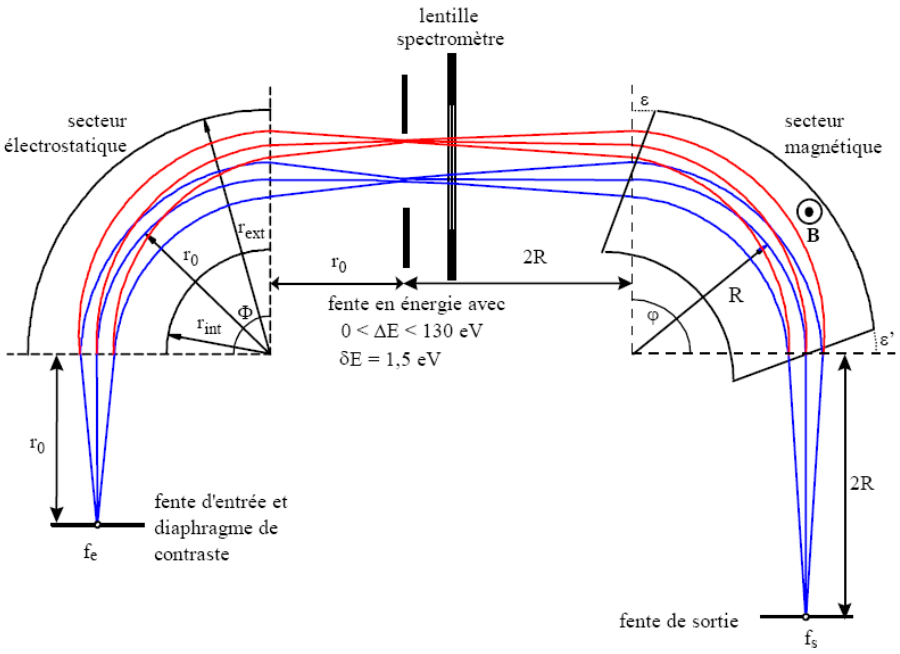


Figure 1.4, : Trajectoire des ions secondaires à travers le spectromètre de masse [52]

Par cette configuration, la dispersion en énergie causée par le secteur électrostatique est compensée exactement par la dispersion en énergie du secteur magnétique.

L'ouverture et le décalage de la fente en énergie, intercalée entre la lentille spectromètre et le secteur magnétique, servent à sélectionner l'intervalle énergétique ainsi que l'énergie moyenne des ions secondaires transmises [53].

Finalement, les ions secondaires sont filtrés selon leur rapport masse/charge dans le secteur magnétique dans lequel ils sont déviés par un champ magnétique perpendiculaire à la trajectoire des ions secondaires. L'intensité du champ magnétique est contrôlée par une sonde de Hall. A la sortie du champ magnétique, les ions sont focalisés dans le plan de la fente de sortie. Par l'ouverture et le déplacement de la fente de sortie, les interférences de masses peuvent être minimisées ce qui améliore la résolution de masse [54].

La détection des ions secondaires est réalisée par une cage de Faraday [55] si le courant est supérieur à 10^6 ions/s et par un multiplicateur à électrons, si le courant est inférieur à 10^6 ions/s. Une galette à micro-canaux couplée à un

écran fluorescent sert à visualiser une image ionique directe, p.ex. lors de l'alignement de l'instrument.

1.3. Pulvérisation de la cible

L'irradiation ionique est la base de la technique SIMS. Les interactions ions primaires – atomes de la cible dépendent de la nature des ions primaires, des conditions de bombardement et des atomes de la cible.
L'énergie d'impact et l'angle d'incidence des ions incidents ainsi que la nature (masse, densité, cristallinité et topographie) de l'échantillon sont des facteurs d'influence de la pulvérisation. Ces paramètres déterminent les processus ayant lieu dans la cible ainsi que la pulvérisation.

1.3.1. Le bombardement ionique

Pour comprendre le phénomène de pulvérisation d'un échantillon, il faut connaître les caractéristiques des collisions (section efficace différentielle, collisions inélastiques) entre les ions primaires et la cible.
Pour une matrice anisotrope pulvérisée avec un faisceau à ions, on distingue trois types de cascades de collisions:

i) régime à un choc
Le modèle du régime à un choc est applicable, si l'énergie transférée des ions incidents dans la matrice suffit seulement pour produire quelques atomes de recul isolés. Ceci est le cas pour la pulvérisation à énergie faible ou pour la pulvérisation de la matrice avec des ions incidents légers (H^+, He^+, …) [56].

ii) cascade linéaire
L'énergie transférée des ions incidents est plus élevée que dans le cas des collisions à faible énergie. Les ions incidents provoquent une série de collisions dans l'échantillon. Les atomes avec une énergie de recul assez forte génèrent de nouvelles cascades de collisions. L'ion incident et les

atomes de recul peuvent être rétro-diffusés vers la surface par une série de collisions. La majeure partie de l'énergie de pulvérisation provient des ions rétro-diffusés et des atomes de recul. Pourtant, seulement une minorité de ces atomes sont pulvérisés [1, 57, 58].

La trajectoire de freinage des ions incidents et des atomes de recul énergétiques est accompagnée par un grand nombre d'atomes de recul possédant une énergie faible (Figure 1.5). Dû à une trajectoire limitée de ces atomes, ils peuvent seulement être pulvérisés s'ils se trouvent dans les premières couches de la surface. Vu le nombre assez élevé de ces atomes, ils représentent la plupart des atomes pulvérisés.

A une énergie d'impact de 14,5 keV des ions incidents, avec laquelle les analyses de cette thèse ont été réalisées, on peut considérer le régime de cascades linéaires.

iii) cascade non linéaire

Si une matrice est pulvérisée par un faisceau à ions lourds, un faisceau de clusters ou si l'énergie des ions incidents est très élevée, la densité des atomes de recul est suffisamment élevée pour que les collisions entre atomes en mouvement soient fréquentes. L'hypothèse de la cascade de collision linéaire n'est plus acceptable et on parle d'une cascade de collision non linéaire.

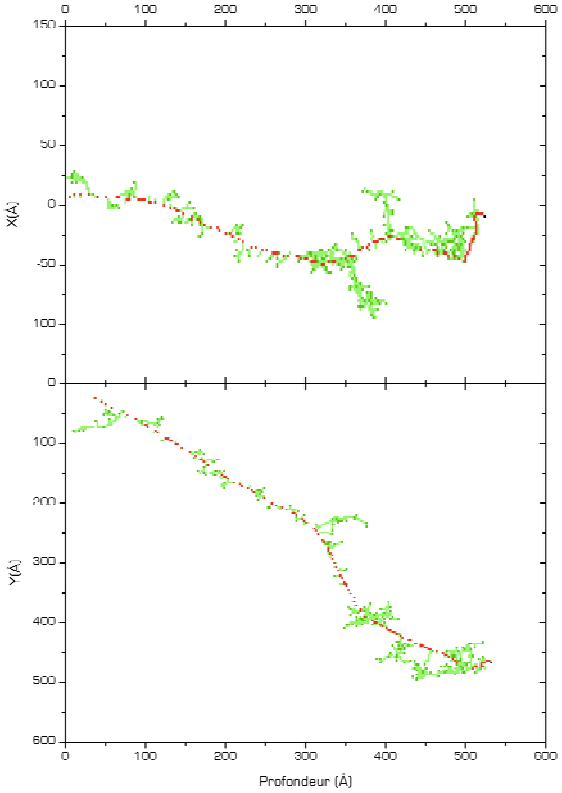


Figure 1.5. : Simulation TRIM d'une cascade de collisions dans une matrice de Si produite par un impact d'ion F^- d'une énergie de 14,5 keV et avec un angle incident de 25° par rapport à la normale de la surface. La trajectoire de l'ion primaire F^- est marquée par les points rouges tandis que les points verts décrivent les collisions secondaires.

1.3.2. Paramètres de pulvérisation

La pulvérisation de la cible est quantifiable par le rendement de pulvérisation. Le rendement de pulvérisation Y est donné par la relation entre le nombre de particules pulvérisées et le nombre de particules incidentes selon:

$$Y = \frac{\text{nombre d'atomes pulvérisés}}{\text{nombre de particules incidentes}} \qquad (1.1)$$

En SIMS, la cible est pulvérisée par des ions incidents. Le rendement de pulvérisation dépend de la masse, de l'énergie et de l'angle d'impact des ions incidents [59-61]. Au niveau de l'échantillon, le rendement de pulvérisation

dépend de la masse et de l'énergie de liaison entre les atomes dans une matrice, des propriétés de la surface et de la cristallinité de la matrice.
Les deux termes décrivant le processus de pulvérisation sont la densité de l'énergie de mouvement des atomes de la surface, générée par les atomes incidents, et un facteur contenant la densité atomique et l'énergie de liaison des atomes de la surface [28].
Pour avoir une idée de l'ordre de grandeur du rendement de pulvérisation, celui-ci peut être simulé par le logiciel TRIM en fonction des différents paramètres affectant le rendement de pulvérisation [62, 63].
Supposant que la surface de la cible n'a pas d'influence sur la cascade de collision, le rendement de pulvérisation est proportionnel à l'énergie des collisions élastiques à la surface. L'énergie déposée E_D dépend de l'énergie E des ions incidents et de l'angle d'incidence θ. En utilisant ces facteurs, le rendement de pulvérisation est décrit par la formule [56]:

$$Y(E,\Theta) = \Lambda E_D(E,\Theta, x = 0) \tag{1.2}$$

Λ est une constante qui dépend de la matrice et x est la profondeur des particules dans la matrice, référencée à la surface. Pour calculer Λ il faut connaître l'énergie potentielle et la section efficace des atomes de recul. Un des potentiels de surface appliqués est le potentiel planaire U. Avec ce potentiel, la probabilité d'éjection d'un atome de la surface est [56, 57]:

$$P(E_i,\Theta_i) = \begin{cases} 1, & E_i\cos\Theta_i \geq U \\ 0, & E_i\cos\Theta_i \leq U \end{cases} \tag{1.3}$$

E_i et θ_i sont l'énergie et l'angle avec lequel un atome de la matrice se rapproche de la surface.
L'énergie déposée E_D par un ion incident est donnée par une fonction sans dimension α (Figure 1.6) qui elle dépend de l'angle d'incidence des ions primaires, du rapport M_2/M_1 entre la masse des atomes pulvérisés M_2 et des ions incidents M_1, de la densité N des atomes de la matrice et la section efficace de freinage S_n des atomes [56]:

$$E_D(E,\Theta,0) = \alpha N S_n(E) \qquad (1.4)$$

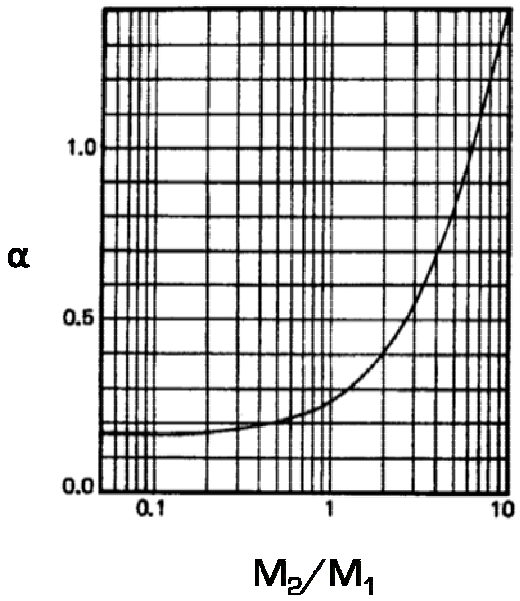


Figure 1.6 : Évolution de la fonction α en fonction du rapport des masses M_2/M_1 [1]

Pour $M_2/M_1 \leq 0,5$, α est constant (≈0,2) tandis que pour $0,5 \leq M_2/M_1 \leq 10$, $\alpha=0,3\ (M_2/M_1)^{2/3}$.

A partir de ces relations, le rendement de pulvérisation se calcule selon [56, 64]:

$$Y(E,\Theta) = 0,042\ \frac{\alpha S_n(E)}{U} \qquad (1.5)$$

Non seulement la masse des ions incidents joue un rôle pour le processus de pulvérisation. Le rendement de pulvérisation dépend du potentiel de surface U comme indiqué dans l'équation 1.5. Pendant le bombardement ionique, des ions primaires sont implantés dans l'échantillon. Il en résulte un changement du potentiel de surface et ainsi les propriétés physiques de pulvérisation des atomes de la matrice changent en fonction de la concentration des ions primaires implantés [65].

Suivant le bombardement d'ions monoatomiques ou de clusters, les interactions avec le substrat sont différentes.

Les ions monoatomiques les plus utilisés en SIMS sont, O^-, Ar^+, Ga^+ et Cs^+. Pour certaines expériences, d'autres ions monoatomiques comme He^+, Xe^+, Au^+,… [66-68] sont utilisés. La pulvérisation avec des ions monoatomiques F^-, Cl^-, Br^- et I^- utilisés dans cette thèse, n'est pas bien étudiée dans la littérature.

La pulvérisation de molécules d'un échantillon se fait préférentiellement avec un bombardement de clusters. Un bombardement cluster (Au_n, C_{60},…) perturbe le substrat sur une profondeur plus faible. En effet, le cluster se dissocie lors de l'impact, et l'énergie est répartie sur les différents atomes du cluster. Suite à l'énergie plus faible des différents atomes du cluster et à une zone d'impact plus importante, les molécules à la surface de l'échantillon sont moins fractionnées qu'avec le bombardement monoatomique. Cet effet est clairement visible en comparant la pulvérisation induite par le bombardement Xe^+ (M=131 u) et SF_5^+ (M=127 u) qui ont presque la même masse [69-71].

Récemment, plusieurs études ont été faites sur le bombardement avec des clusters Au_n^+ (n=1, 2, 3, 4,…) et C_{60}^+ [72, 73, 74] dans le cadre de l'analyse du rendement de pulvérisation. Un point critique du bombardement des clusters sont les effets non linéaires [75-77].

Comme indiqué déjà pour le bombardement à clusters ioniques, l'énergie d'impact des ions incidents est un facteur important pour la description de la pulvérisation. Une énergie d'impact minimale E_{min} qui dépend de l'énergie de liaison de surface U, de l'angle d'incidence θ et du rapport R de la masse des atomes incidents et de la cible est nécessaire pour la pulvérisation. En incidence normale, cette énergie d'impact minimale est de l'ordre de quelques 10 eV [28]. En dessous de l'énergie minimale, les ions incidents sont plutôt déposés à la surface.

Au-dessus de l'énergie minimale le rendement de pulvérisation augmente exponentiellement jusqu'à une énergie d'impact de ~1 keV. Au-delà de 1 keV, le rendement de pulvérisation augmente linéairement avant d'atteindre un maximum à ~5 - 100 keV [78]. L'énergie correspondante au maximum du rendement de pulvérisation dépend de la masse des ions incidents (Figure 1.7). La décroissance du rendement de pulvérisation pour des énergies

d'impact plus élevées s'explique par la pénétration plus profonde des ions incidents dans la matrice. Dans ce cas, l'énergie d'impact est déposée dans une couche loin de la surface.

L'énergie déposée à la surface dépend de la densité des atomes de la cible à la surface, de la section efficace atomique et électronique [79] et de l'angle d'incidence des ions primaires. En conséquence, le rendement de pulvérisation change en fonction de l'angle d'incidence des ions primaires. L'angle d'incidence est mesuré par rapport à la normale de la surface. Le maximum de pulvérisation est situé à des angles d'incidences entre 60° et 80° (Figure 1.8).

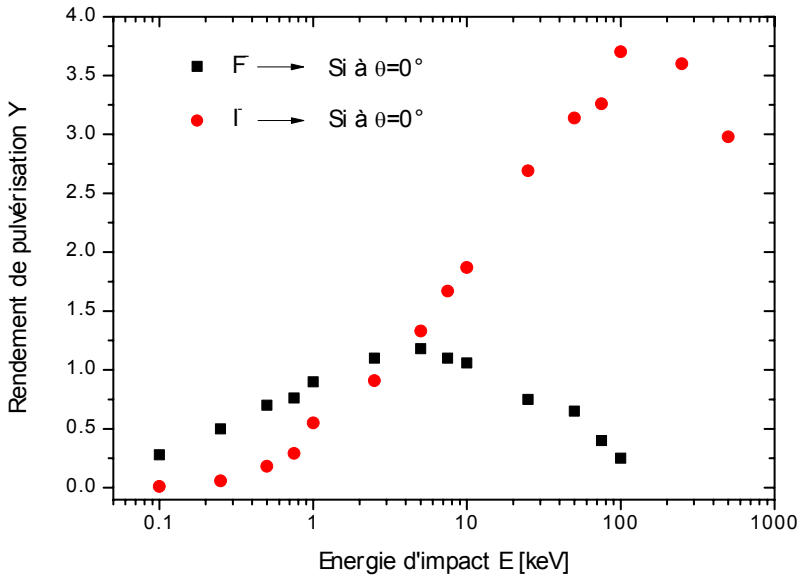


Figure 1.7. : Simulation TRIM du bombardement d'un échantillon Si par des ions F^- et I^- à incidence normale pour des énergies d'impacts croissantes

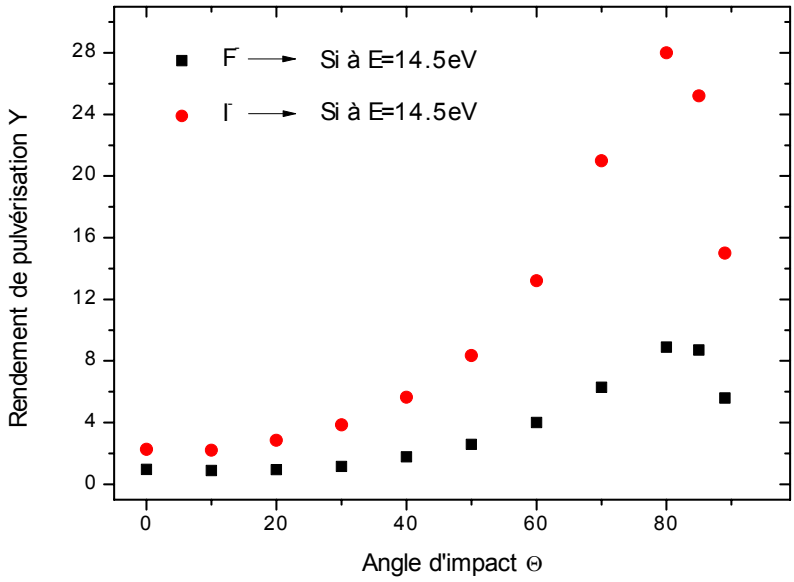


Figure 1.8. : Simulation TRIM du bombardement d'un échantillon Si par des ions F^- et I^- avec une énergie d'impact de 14,5 keV pour des angles d'incidence croissants. Les simulations n'ont pas tenu compte des collisions inélastiques des ions primaires avec les atomes de la cible.

Pour des angles pas trop rasants la théorie de Sigmund [57] prédit une dépendance du rendement de pulvérisation de :

$$\frac{Y(E,\Theta)}{Y(E,0)} = (\cos\Theta)^{-b} \qquad (1.6)$$

b est un facteur qui dépend du rapport M_2/M_1. Pour $M_2/M_1>5$, $b\approx1$ et la dépendance angulaire est à peu près $1/\cos(\theta)$. Pour $M_2/M_1 < 3$, $b = 5/3$.

Le rendement de pulvérisation diminue rapidement si on se rapproche des angles rasants (90°) à la surface, car une grande partie des ions primaires est rétrodiffusée par la surface.

Au niveau de l'échantillon, la pulvérisation dépend de la nature de la cible. Le rendement de pulvérisation dépend fortement de la masse des atomes de la cible et de l'énergie de liaison des atomes de la surface.

Un autre facteur intervenant dans le processus de pulvérisation est la densité atomique de la cible (Figure 1.9).

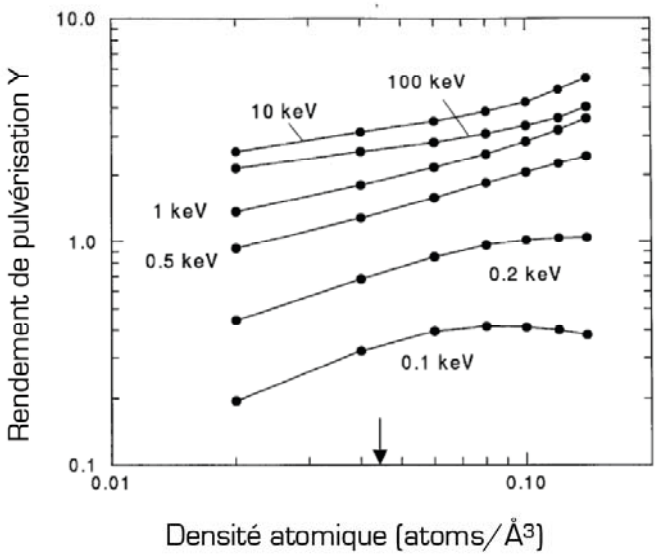


Figure 1.9. :Variation du rendement de pulvérisation Y du Ge, bombardé avec des ions primaires Ar^+ à incidence normale, en fonction de la densité atomique. La flèche indique la densité naturelle du Ge [80].

Pour une cible plus dense les ions incidents pénètrent moins profondément dans la cible. Les cascades de collisions se situent plus en surface ce qui favorise la pulvérisation des atomes près de la surface. Une dépendance du rendement de pulvérisation N^p a été trouvée, où N est la densité de la matrice et p est une fonction qui dépend de l'énergie et de l'angle d'incidence des ions primaires. À incidence normale, la valeur de p varie entre 0,24 à 100keV et 0,56 à 0,1keV [64, 80].

Finalement, le rendement de pulvérisation dépend fortement de la cristallinité. En général, le rendement de pulvérisation le plus important est atteint pour un empilement dense comme la structure hexagonale compacte. Des structures plus ouvertes mènent à des rendements de pulvérisations plus faibles tandis que les structures polycristallines donnent des rendements de pulvérisation intermédiaires. L'orientation du cristal par rapport au faisceau incident est un autre paramètre important [1]. Un ion incident dans la direction de l'axe cristallin pénètre plus profondément dans le cristal avant de perdre son énergie par collisions. Par suite, la cascade de collision est trop loin de la surface pour générer des atomes pulvérisés de la surface et le rendement de pulvérisation diminue.

La topographie de la surface est un autre paramètre qui influence le rendement de pulvérisation [81]. Expérimentalement, il a été montré que le rendement de pulvérisation augmente avec la rugosité croissante de la surface lorsque le bombardement se fait à incidence normale. A incidence rasante par contre, une rugosité croissante mène à des rendements de pulvérisation plus faibles. Ces tendances s'expliquent par la variation du rendement de pulvérisation avec l'angle d'incidence, qui dépend évidemment à l'échelle microscopique de la rugosité de la surface. En plus, une baisse du rendement de pulvérisation pour des surfaces poreuses a été remarquée. Les atomes pulvérisés sont piégés dans cette structure. Cet effet est très prononcé dans le cas d'une cible composée comportant des phases de compositions différentes.

1.3.3. Profondeur d'origine des particules émises

Plusieurs études ont été faites pour déterminer la profondeur des atomes pulvérisés de la matrice [82, 83]. Sigmund a déterminé la profondeur des particules émises selon la formule [57]

$$\xi_0 = \frac{3}{4NC_0} \tag{1.7}$$

Selon cette formule, la profondeur d'émission des particules dépend uniquement de la densité N de la cible. C_0 étant un facteur constant avec la valeur C_0=0,0181nm^2 [57].
Plus tard, cette formule a été corrigée pour tenir compte de l'énergie E_0 des particules émises [56, 84].

$$\xi_0 = \frac{1-m}{1-2m}\frac{E_0^{2m}}{NC_m} \tag{1.8}$$

Le facteur m caractérise le potentiel d'interaction entre les particules incidentes et la cible; m varie de 1 (à hautes énergies) à 0 (à très basses énergies). C_m est un facteur dépendant des caractéristiques des particules

incidentes et cible, ainsi que de leurs interactions. La profondeur d'origine des atomes pulvérisés est d'autant plus importante que leur énergie est élevée.
Une étude faite par Shulga a montré que la profondeur des particules émises dépend de la densité de ces particules suivant la relation $1/N^n$, avec $n \approx 0.86$ [85].
La nature des ions primaires a seulement une influence faible sur la profondeur d'origine des atomes pulvérisés. Par contre, une influence de la profondeur d'origine a été montrée en fonction de l'énergie d'impact et de l'angle d'incidence [85]. La profondeur d'origine reste constante pour des angles d'incidence inférieurs à ~60° [86]. Dans le cas des angles rasants, au-dessus de 60°, la profondeur d'origine diminue parce que les cascades de collisions se situent plus près de la surface.
Bien qu'il reste des désaccords sur la profondeur d'origine des particules émises, il est reconnu que la plupart des atomes pulvérisés proviennent des couches directement voisines de la surface [58, 82, 84, 85].

1.4. Formation des ions secondaires

En SIMS, seulement des ions peuvent être détectés. Pour augmenter le seuil de détection d'un élément de la matrice, l'augmentation de la probabilité d'ionisation est indispensable.
Pour améliorer le taux d'ionisation des ions secondaires, il est nécessaire de comprendre les mécanismes de la formation de ces ions secondaires.
La probabilité d'ionisation des atomes pulvérisés de la cible dépend fortement de l'état chimique de la surface. Celui-ci change en fonction du type et de la concentration des ions primaires implantés dans la matrice pendant le bombardement [87]. Ainsi une amélioration de la probabilité d'ionisation est possible par le bon choix des ions primaires.

1.4.1. Choix des ions primaires

Théoriquement et expérimentalement, il a été montré que la génération des ions négatifs est favorisée par un bombardement avec des ions électropositifs [88]. Ainsi, le césium est beaucoup utilisé pour l'analyse d'une matrice en mode secondaire négatif.

La Figure 1.10 illustre l'influence d'un bombardement avec des ions primaires électropositifs comme le Cs^+ sur la probabilité d'ionisation des ions secondaires négatifs.

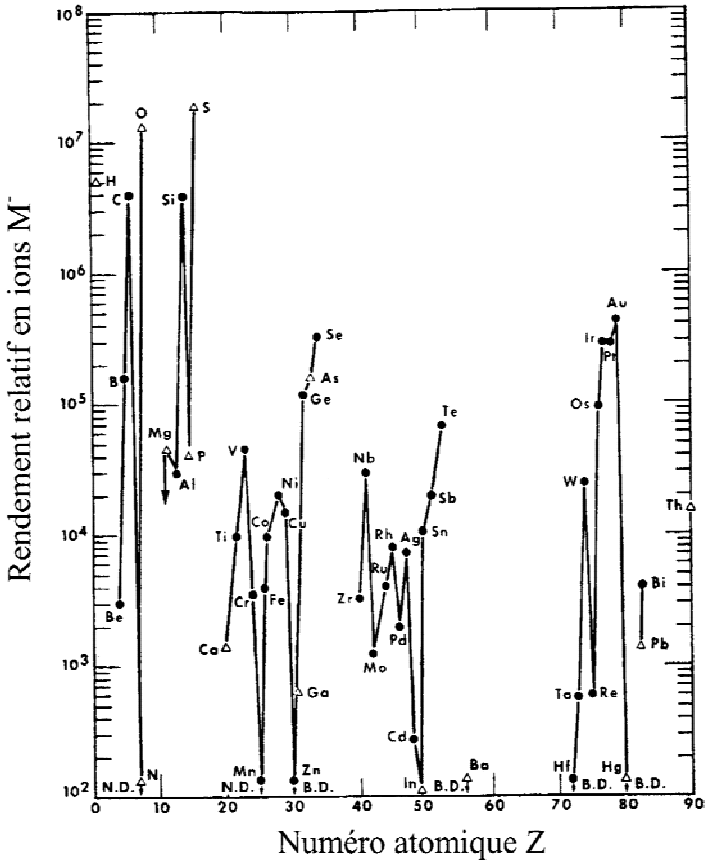


Figure 1.10. : Rendement relatif en ions secondaires négatifs pour un bombardement avec des ions primaires Cs^+ à 16.5keV et à incidence normale. Le symbole Δ signifie qu'un échantillon composé a été utilisé pour l'élément en question [88].

Si on veut générer des ions secondaires positifs, l'utilisation d'ions primaires électronégatifs est plus favorable [88, 89]. L'oxygène est un élément électronégatif utilisé pour des analyses d'ions secondaires positifs.
La Figure 1.11 montre la probabilité d'ionisation des ions positifs, mesurée avec un bombardement à ions primaires O^- pour différents éléments.

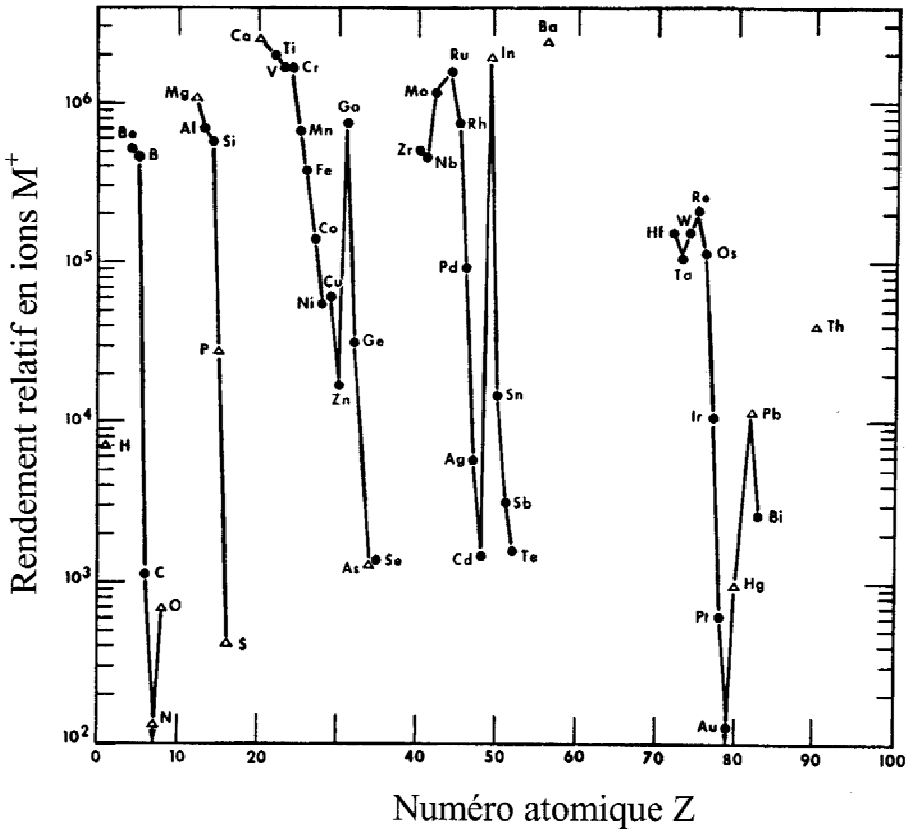


Figure 1.11. : Rendement relatif en ions secondaires positifs pour un bombardement avec des ions primaires O^- à 13.5 keV et à incidence normale. Le symbole Δ signifie qu'un échantillon composé a été utilisé pour l'élément en question [88].

La variation de la probabilité d'ionisation positive par le bombardement avec des halogènes F, Cl, Br, I, par rapport à celle trouvée avec l'oxygène sera étudiée dans cette thèse.

1.4.2. Mécanisme de formation des ions secondaires

Au moment de la pulvérisation des particules de la surface, la structure électronique de celles-ci est perturbée. L'excitation électronique induite par les collisions atomiques mène à une transition des électrons de valence entre les particules pulvérisées et la surface. Cette transition se déroule dans un intervalle temporaire de 10^{-13} à 10^{-14} s [56].

La plupart des ions secondaires possèdent une charge simple, soit positive, soit négative. Une double ionisation n'est possible que pour quelques conditions d'analyses favorables [90, 91, 92].

Les deux modèles décrivant l'ionisation les plus utilisés sont le modèle à effet tunnel et le modèle de rupture de liaisons [28]. Le modèle à effet tunnel est applicable pour décrire l'ionisation des atomes d'un échantillon conducteur ou semi-conducteur dont les électrons de la bande de conduction ne sont pas localisés, tandis que le modèle de rupture de liaisons explique plutôt l'ionisation des atomes d'un échantillon dans lequel il existe des liaisons fortement localisées entre les atomes et les électrons p.ex. des liaisons ioniques. Des exemples types pour ce groupe d'échantillons sont les isolants comme les céramiques, les verres, PVC,….

1.4.3. Modèle à effet tunnel électronique

Dans le modèle à effet tunnel, la rupture de liaison dans un échantillon, induite par la pulvérisation des atomes de la surface, agit sur un grand nombre d'électrons dans la bande de valence. Dû à la mobilité des électrons dans l'échantillon, les électrons excités dans la zone d'impact sont rapidement diffusés dans les différents niveaux énergétiques de la bande de valence. Le modèle d'émission à effet tunnel considère la transition électronique entre les atomes pulvérisés et les électrons de la bande de valence du métal [93-95].

Dans le modèle d'ionisation par effet tunnel, la bande de valence, possédant une densité constante de niveau d'excitations, est occupée par des électrons

considérés comme presque libres. Le travail de sortie Φ est défini par la différence énergétique entre le niveau de Fermi E_F et le niveau du vide (Figure 1.12). Le transfert d'un électron entre le niveau en énergie E_a de l'atome pulvérisé et les niveaux électroniques de la bande de valence avec la même énergie est décrit par le processus résonant de transfert électronique.

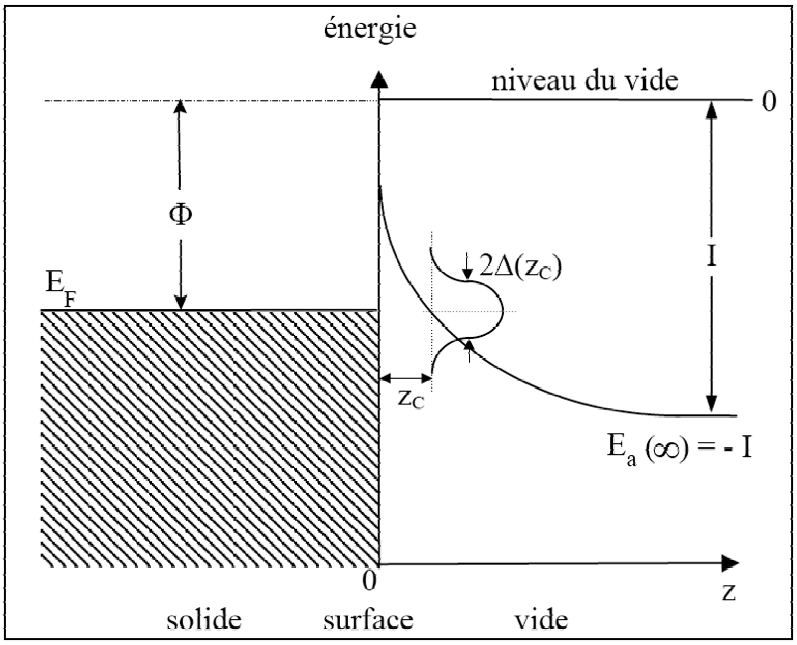


Figure 1.12. : Diagramme d'énergie du modèle à effet tunnel [52]

Pour calculer la probabilité d'ionisation β, il faut connaître la variation de $\Delta(z)$ et E_a au long de la trajectoire. La fonction d'onde décroît exponentiellement avec la distance z. Une bonne approximation est donnée par [94]:

$$\Delta(z) = \Delta_0 \exp(-\gamma z) \qquad (1.9)$$

γ^{-1} est une longueur caractéristique valant approximativement 0,1nm [96, 97]. En supposant que le transfert électronique est seulement possible entre la bande de valence du solide et un seul niveau d'énergie E_a de l'atome éjecté, la probabilité d'ionisation peut être calculée en fonction de la distance entre l'atome éjecté et la surface. Le principe d'incertitude implique un élargissement du niveau E_a, donné par le facteur $2\Delta(z)$ en fonction de la

distance z de l'atome pulvérisé par rapport à la surface. En tenant compte de l'élargissement en énergie, la probabilité d'ionisation est définie par [94, 96]:

$$\beta^{\pm} \approx \exp\left(-\frac{2\Delta(z)}{\hbar\gamma v_{\perp}}\right) \tag{1.10}$$

$v_{\perp} = v \cos\theta$ est la vitesse de la particule éjectée par rapport à la normale de la surface. Cette vitesse considère la dépendance de β en fonction du temps, pendant lequel la particule se trouve dans la zone d'interaction.
À la distance $\Delta(z_c)$ le niveau d'énergie E_a est à la même hauteur que le niveau d'énergie de Fermi. La probabilité d'ionisation peut être calculée en fonction du travail de sortie Φ, du potentiel d'ionisation I (valable dans le cas de l'ionisation positive) et de l'affinité électronique (valable dans le cas le l'ionisation négative) selon les formules [95, 96] :

$$\begin{aligned} \beta^{+} &\approx \exp\left(-\frac{I-\Phi}{\hbar\gamma v_{\perp}}\right) \\ \beta^{-} &\approx \exp\left(-\frac{\Phi-A}{\hbar\gamma v_{\perp}}\right) \end{aligned} \tag{1.11}$$

Cette formule est valable pour des vitesses $v_{\perp}$ élevées. Une différence entre le modèle théorique et les résultats expérimentaux existe pour des vitesses $v_{\perp}$ plus faibles. Dans cet intervalle de vitesse l'augmentation temporaire de la température électronique T_e du substrat est à considérer et la probabilité d'ionisation se calcule selon la formule [96]:

$$\beta^+ \approx \exp\left(-\frac{I-\Phi}{kT_e}\right)$$
$$\beta^- \approx \exp\left(-\frac{\Phi-A}{kT_e}\right) \quad (1.12)$$

Une description générale de la probabilité d'ionisation est donnée par les formules :

$$\begin{cases} \beta^+ \approx 1 & \text{si } \Phi > I \\ \beta^+ \approx \exp\left(-\frac{I-\Phi}{\varepsilon_p}\right) & \text{si } \Phi < I \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} \beta^- \approx 1 & \text{si } \Phi < A \\ \beta^- \approx \exp\left(-\frac{\Phi-A}{\varepsilon_n}\right) & \text{si } \Phi > A \end{cases} \quad (1.13)$$

ε_p et ε_n sont des quantités proportionnelles à la vitesse $v_\perp$ au point z_c.
Ce modèle a été vérifié expérimentalement pour des échantillons correspondant aux critères d'application du modèle d'effet tunnel électronique [94, 95].

1.4.4. Modèle de rupture de liaison

La nature des liaisons dans les échantillons ioniques tels que les métaux oxydés est fortement localisée. Le modèle d'ionisation par effet tunnel n'est plus applicable. Le modèle d'ionisation par rupture de liaison a été proposé.
La pulvérisation d'un ion positif M^+ de la surface crée un cation vacant dans la surface. Le cation attrape l'électron pour au moins le temps de pulvérisation avec un affinité électronique A. Une transmission de charge se fait au point d'intersection entre la courbe adiabatique covalente M_0+X_0 et la courbe adiabatique ionique M^++X^- à une distance R_c de la surface (Figure 1.13).

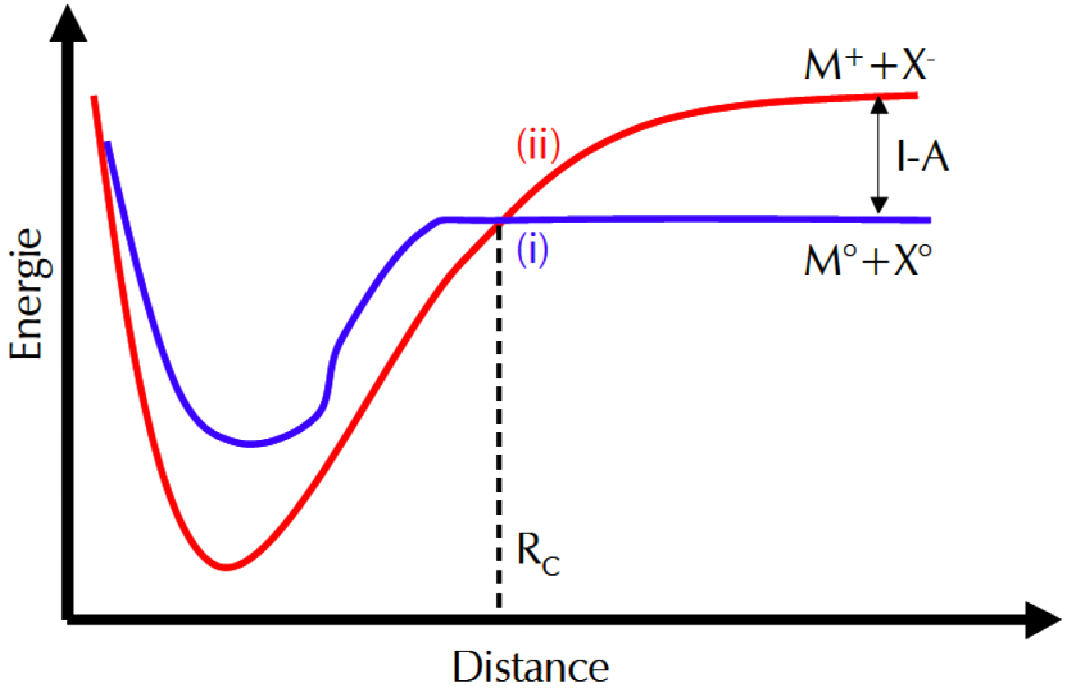


Figure 1.13. : Diagramme énergétique des courbes de l'énergie covalente adiabatique (i) M^0+X^0 et de l'énergie potentielle ionique (ii) $M^+ + X^-$. R_c est la distance d'intersection des deux courbes [98].

La courbe ionique est définie par l'attraction coulombienne entre M^+ et le cation vacant de la surface [28]. A une distance infinie, la courbe ionique est au-dessus de la courbe covalente d'une valeur I-A, où I est le potentiel d'ionisation de la particule pulvérisée. Au point d'intersection, le potentiel coulombien est en équilibre avec la différence en énergie. La distance R_c se calcule simplement par :

$$R_c = \frac{e^2}{I - A} \qquad (1.14)$$

La probabilité d'ionisation $\beta^{\pm}$ au point d'intersection R_c est décrite par le formalisme de Landau-Zener [96] :

$$\beta^{\pm} \approx \exp\left(-\frac{2\pi H^2}{\hbar |a| v_{\perp}}\right)_{R=R_c} \tag{1.15}$$

H étant les éléments de la matrice de transition et a est la différence entre les courbes de potentiel. À nouveau, une dépendance exponentielle de l'inverse de la vitesse $v_{\perp}$ de la particule éjectée est prédite.

1.5. Rendement utile

Dans le cadre de cette thèse, la sensibilité des analyses est référée par le rendement utile. Celui-ci est défini par le rapport entre le nombre d'ions $M^{\pm}$ détectés et le nombre d'atomes M du même élément pulvérisés:

$$UY = \frac{N_{\text{Ions détectés de l'élément M}}}{N_{\text{Atomes pulvérisés de l'élément M}}} \tag{1.16}$$

1.5.1. Relation entre le signal détecté, le rendement de pulvérisation Y et la probabilité d'ionisation $\beta^{\pm}$

Si on considère un élément M se trouvant avec une concentration c_M (exprimée en fraction atomique) dans l'échantillon, chaque impact primaire engendrera l'émission de $Y_M \cdot c_M$ atomes neutres M. Y_M est le rendement de pulvérisation de l'élément M. Le flux d'atomes neutres M est par suite directement proportionnel à la concentration de cet élément dans l'échantillon. Le nombre d'ions $M^{\pm}$ au-dessus de la surface après chaque impact primaire s'exprime par $Y_M \cdot c_M \cdot \beta^{\pm}_M$. L'intensité mesurée pour les ions $M^{\pm}$ est donnée par:

$$I(M^{\pm}) = I_p \cdot Y_M \cdot c_M \cdot \beta^{\pm}_M \cdot k_M \tag{1.17}$$

I_p représente le courant des ions primaires et k_M est un facteur expérimental (transmission et détection) relatif aux ions $M^{\pm}$ en question.

1.5.2. Optimisation de la probabilité d'ionisation

La composition d'un échantillon change en fonction de la concentration des ions implantés. Dans le cadre de ce travail, une étude de la variation du rendement utile en fonction de la concentration des ions primaires implantés sera réalisée.

1.5.3. Effet des ions primaires implantés

La concentration des ions primaires implantés dans l'échantillon implique un changement de la composition chimique à la surface. Le travail de sortie change en fonction de la concentration des ions implantés et en conséquence, la probabilité d'ionisation $\beta^{\pm}$ change [10, 11, 99]. Cet effet peut être utilisé pour améliorer la probabilité d'ionisation $\beta^{\pm}$ et donc le signal des ions secondaires détectés.
Un exemple pour la variation du signal détecté, suite à l'implantation des ions primaires, est montré dans la Figure 1.14.
Pendant le pré-équilibre, le nombre d'ions primaires implantés est plus grand que le nombre d'ions primaires pulvérisés. La concentration des ions primaires implantés augmente jusqu'au moment d'équilibre entre les ions primaires implantés et les ions primaires pulvérisés. À l'état d'équilibre, la concentration des ions implantés dans la matrice reste constante. Il y a autant d'ions primaires implantés que pulvérisés.

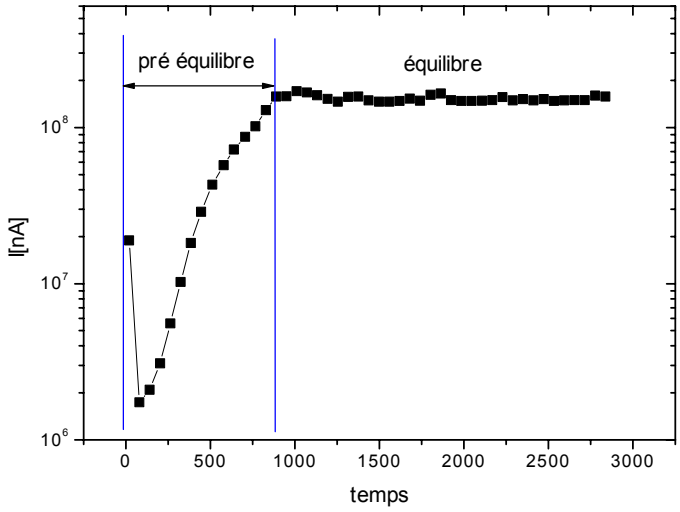


Figure 1.14. : Profil en profondeur d'une matrice de Si. Les ions $^{28}Si^{+}$ ont été générés par le bombardement de la matrice Si avec un faisceau à ions primaires O^{-}

1.5.4. Optimisation de la probabilité d'ionisation par soufflage

Une autre possibilité d'augmenter la probabilité d'ionisation consiste en un soufflage de gaz contenant des atomes réactifs. Les atomes du gaz sont implantés dans la matrice par collisions avec les ions primaires. Selon le choix du gaz de soufflage, le rendement utile des éléments électropositifs [88, 100, 101] ou électronégatifs [102, 103] peut être amélioré.

Un exemple bien connu de cette technique est l'augmentation du rendement utile du Si par soufflage de gaz O_2 (Figure 1.15).

Un dépôt de quelques couches atomiques à la surface d'une matrice est suffisant pour augmenter le rendement utile de plusieurs ordres de grandeur [10, 99].

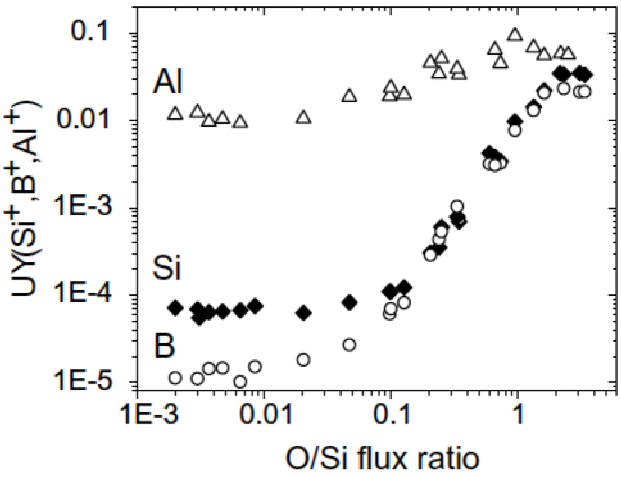


Figure 1.15. : Rendement utile des éléments B, Si et Al en fonction de la concentration oxygène à la surface. Les éléments B et Al ont été implantés dans la matrice de Si [99]

Chapitre 2

2. Le duoplasmatron

2.1. Introduction

Alors que le chapitre précédent s'est focalisé sur la théorie des analyses SIMS, dans ce chapitre, une description théorique de la source à ions primaires, le duoplasmatron, sera faite. Dans le duoplasmatron, les ions sont générés par une décharge dans un gaz. Ainsi un plasma est formé. Pour comprendre les processus d'ionisation, une introduction des propriétés physiques du plasma est indispensable. Connaissant les propriétés physiques du plasma, les caractéristiques spécifiques du duoplasmatron ainsi que ses paramètres de manipulation seront expliqués.

2.2. Le plasma

Le plasma, identifié en 1879 par Sir William Crookes, est le quatrième état de la matière, suivant l'état solide, liquide et gazeux. Tandis que dans un gaz les particules individuelles sont des molécules et/ou des atomes, le plasma est caractérisé par trois types de particules: les ions, les électrons et les neutres. Dû à la charge des particules dans le plasma, il faut considérer les interactions des particules avec les champs électrique et magnétique induits par ceux-ci pour décrire les propriétés physiques du plasma.

2.2.1. Le taux d'ionisation du plasma

Dans le cas le plus simple, on considère que le plasma ne contient que des ions positifs et des électrons. La densité des ions positifs, en particules par cm^3, est notée n_i et celle des électrons est notée n_e. La neutralité globale du plasma exige que la densité des charges positives soit égale à la densité des charges négatives, $n_i=n_e$. Dans un modèle plus exact du plasma, des ions à charges multiples, $q_i=1+,2+,\ldots$ et des ions à charge négative, $q_i=1-$, avec leur densité correspondante n_i et des particules neutres avec la densité n_n sont à considérer. La densité des ions et des électrons n'est plus la même mais la neutralité du plasma implique que [104]:

$$\sum_i q_i n_i = n_e \tag{2.1}$$

Le taux d'ionisation du plasma peut être défini par :

$$\text{taux d'ionisation} = \frac{n_i}{n_i + n_n} \tag{2.2}$$

La densité ionique de la plupart des plasmas créés dans les laboratoires, spécialement en ce qui concerne les sources à ions, varie entre 10^{10} et 10^{14} ions/cm^3 [104].
La taille du plasma est définie par les dimensions physiques des électrodes, par les limites de la charge d'espace et par les conditions nécessaires pour avoir un plasma stable. Dans les sources à ions, l'extension du plasma varie de quelques millimètres à 1 cm. La densité des ions dans la région d'extraction du plasma est ~10^{12} ions/cm^3 [104]. Comme référence, la densité d'un gaz à température ambiante et à une pression de 10^{-4} mbar est $3 \cdot 10^{12}$ particules/cm^3.

2.2.2. La température du plasma

L'énergie des particules dans un plasma s'exprime par la température du plasma. La température du plasma, en (eV), est un paramètre caractéristique du plasma.

$$1eV \triangleq 11600K \tag{2.3}$$

La température des ions T_i n'est pas forcément égale à la température des électrons T_e, et si le plasma se trouve dans un champ magnétique, une anisotropie de la température entre les particules du même type est induite dans le plasma. La température des particules parallèles et perpendiculaires au champ magnétique est différente. La validité de la température du plasma est seulement justifiée pour une distribution en énergie des particules de Maxwell, ce qui est le cas pour la plupart des plasmas. À partir de la température du plasma les vitesses moyennes thermiques des électrons v_e est des ions v_i se calculent selon [104]:

$$\begin{aligned} \bar{v}_e &= 67\sqrt{T_e} \qquad [cm/\mu s] \\ \bar{v}_i &= 1.57\sqrt{\frac{T_i}{A}} \qquad [cm/\mu s] \end{aligned} \tag{2.4}$$

A est la masse atomique en unité atomique, les températures T_e et T_i sont exprimées en eV.
La vitesse des électrons est beaucoup plus élevée que la vitesse des ions ce qui provoque dans certains cas une séparation de la charge dans le plasma.

2.2.3. Distance d'écrantage

La distance d'écrantage est définie par la distance pour laquelle les ions dans le plasma sont encore influencés par le champ électrique de la charge d'un

ion test. Au-delà de la distance d'écrantage, le champ électrique de l'ion test est blindé par le champ électrique des ions autour.
La distance d'écrantage du champ électrique dépend de la densité n_e et de la température T_e des électrons dans le plasma. La distance d'écrantage est définie par la longueur de Debye λ_D [104, 105]:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 k T_e}{e^2 n_e}} \tag{2.5}$$

La température et donc la vitesse des électrons sont plus élevées que celles des ions. Ceci implique que les électrons quittent le plasma plus vite que les ions. Il en résulte une interface de charges négatives autour du plasma. Un potentiel positif est formé au milieu du plasma par rapport à l'extrémité du plasma. Le blindage du plasma lui-même, la pénétration du champ électrique et l'interface électrodes/plasma sont des paramètres critiques pour l'extraction et la formation d'un faisceau à ions.

2.2.4. Collisions des particules dans le plasma

Pour expliquer les interactions des particules dans un plasma, il faut tenir compte de la charge des particules et de l'influence de celle-ci sur les autres particules. Le concept d'un gaz neutre par rapport aux collisions, le temps entre les collisions et le libre parcours moyen entre des particules neutres n'est plus applicable dans un plasma.
La trajectoire d'une particule dans un plasma est définie par un trajet aléatoire. Le libre parcours moyen λ des particules entre deux collisions peut être défini par la densité n et la section efficace σ des particules [106]:

$$\lambda = \frac{1}{n\sigma} \tag{2.6}$$

Le temps τ et la fréquence ν entre deux collisions sont définis par le libre parcours moyen et la vitesse moyenne des particules [106]:

$$\tau = \frac{1}{\nu} = \frac{\lambda}{\bar{v}} = \frac{1}{n\sigma v} \tag{2.7}$$

Dans des sources à ions comme le duoplasmatron, le temps entre deux collisions peut varier entre millisecondes et nanosecondes.

2.2.5. Le champ magnétique

Le comportement d'un plasma sur lequel agit un champ magnétique est bien différent d'un plasma sans champ magnétique. Les ions et les électrons en mouvement interagissent avec le champ magnétique dans le plasma.
Sur une particule avec une charge q et une vitesse v se trouvant dans un champ magnétique $\vec{B}$ agit la force de Lorentz F_L:

$$F_L = q\left(\vec{v} \times \vec{B}\right) \tag{2.8}$$

Seulement la trajectoire d'une particule chargée possédant une vitesse $v_\perp$ perpendiculaire au champ magnétique est influencée par le champ magnétique. En général, la trajectoire d'une particule chargée dans un champ magnétique est décrite par une hélice.
En tenant compte de la force centripète, le rayon de l'orbite circulaire se calcule par la formule :

$$\rho = \frac{mv_\perp}{qB} \tag{2.9}$$

ρ est appelé le rayon cyclotron de la particule.
La vitesse et la température sont différentes pour les ions et les électrons ce qui résulte en un rayon cyclotron plus grand pour les électrons comparé à celui des ions. La fréquence cyclotron [105]:

$$\omega_c = \frac{qB}{m} \tag{2.10}$$

est mille fois plus élevée pour les électrons que pour les ions. Dans certaines conditions, il est possible d'exploiter les différentes fréquences pour chauffer seulement les électrons par microonde et ainsi soutenir la formation des ions dans le plasma.

2.3. Ionisation dans un plasma

Des ions positifs, à charge simple ou multiple [107], et des ions négatifs sont créés dans un plasma par ionisation des particules neutres. Pour tous les plasmas, le processus d'ionisation est essentiel pour la description des propriétés du plasma. Ainsi, il faut faire la différence entre l'ionisation par impact d'électrons, la photo-ionisation, l'ionisation par un champ électrique et l'ionisation de surface.

2.3.1. Les ions positifs

L'ionisation par impact d'électrons est un processus d'ionisation fondamental dans le plasma. Les électrons sont accélérés par un champ électrique. Si l'énergie des électrons est assez élevée, l'ionisation des atomes neutres se fait par des collisions avec des électrons. L'énergie E_{min} minimale, exprimée en V, nécessaire pour ioniser des atomes, est donnée par le potentiel d'ionisation U_i des atomes dans le plasma [108].

$$E_{min} = eU_i \tag{2.11}$$

La probabilité d'ionisation augmente avec la section efficace d'ionisation [109] et avec l'énergie d'impact des électrons à partir de E_{min} jusqu'à un maximum d'énergie d'environ trois à quatre fois l'énergie d'ionisation. Dans un plasma,

le maximum de la distribution en énergie E_e des électrons est décrit à partir de leur énergie thermique par la formule :

$$E_e = \frac{3}{2} kT_e \tag{2.12}$$

L'ionisation est la plus efficace si la température T_e des électrons correspond à une énergie qui est plusieurs fois le potentiel d'ionisation du gaz. Le potentiel d'ionisation d'un gaz dépend des éléments contenus dans le gaz. Dans une première approximation, on peut définir une moyenne du potentiel d'ionisation correspondant à une énergie de 15 eV tandis que le maximum de la distribution en température des électrons est donné pour des énergies entre 1 à 10 eV [108]. Donc la plupart de l'ionisation par impact d'électrons se fait par les électrons possédant des énergies élevées. Contrairement aux électrons primaires avec une température élevée dans le plasma, les électrons secondaires, libérés des particules neutres pendant l'ionisation, ont une température plus basse. Ils sont considérés comme des électrons froids.
La puissance nécessaire pour maintenir la décharge doit compenser la perte en énergie des électrons primaires pendant les collisions.

2.3.2. Les ions négatifs.

Entre tous les processus de création d'ions négatifs, le processus dominant est l'attachement des électrons thermiques à des atomes ou des molécules. Le processus est différent si on considère un atome ou si on considère une molécule.
Le processus le plus probable pour générer un ion négatif à partir d'un atome est donné par impact électronique. La génération d'un ion négatif est possible si l'énergie d'impact fournie à l'atome peut être transmise par collision à une particule tiers [110].
Dans le cas des molécules, l'énergie d'impact de l'électron incident peut être transformée en énergie de rotation et en énergie de vibration de la molécule. L'énergie de dissociation de la molécule ionisée est plus faible que celle de la

molécule neutre. La molécule devient instable et une dissociation de la molécule en un ion atomique et un fragment de la molécule est possible [105].

Le processus d'attachement d'un électron est le plus efficace si l'énergie d'impact des électrons est de seulement quelques eV.

L'énergie nécessaire pour former un ion négatif à partir d'une particule neutre est appelée affinité électronique E_a de l'atome ou de la molécule. L'affinité électronique pour l'oxygène et pour les halogènes, lesquels sont utilisés dans cette thèse comme ions primaires, se trouve dans le Tableau 2.1 :

Tableau 2.1. : Affinité électronique de l'oxygène et des halogènes[105]

Atome	O	F	Cl	Br	I
Affinité électronique E_a (eV)	1,46	3,45	3,61	3,36	3,06

Il faut remarquer que l'affinité électronique des halogènes est la plus grande parmi tous les éléments du tableau périodique. Ceci s'explique par la couche électronique extérieure non remplie. Les halogènes ionisés négativement possèdent la configuration électronique des gaz nobles.

2.4. Le Duoplasmatron

2.4.1. Description

Le Duoplasmatron, inventé par Manfred von Ardenne en 1956 [111], est une source à ions utilisant un gaz [112]. Un avantage du duoplasmatron est la possibilité de générer des ions positifs à charge simple ou multiple et des ions négatifs. En SIMS, le duoplasmatron est préférentiellement utilisé pour la génération des ions Ar^+, O_2^+ et O^- [113] bien que la génération d'autres types d'ions comme H^+, H^-, He^+, Xe^+,…. [36, 107, 114] soit possible. La génération des ions F^-, Cl^-, Br^- et I^- par le duoplasmatron n'est pas bien étudiée dans la littérature. Parmi les différents types de duoplasmatrons qui fonctionnent en mode ac ou dc [115-118], les deux configurations les plus utilisées en SIMS sont le duoplasmatron à cathode chaude [119] et le duoplasmatron à cathode

froide [104]. En SIMS, ces deux types de duoplasmatrons sont alimentés en mode dc.

Dans le duoplasmatron à cathode chaude, les ions sont générés par impact d'électrons, émis par un filament chaud. Le désavantage de ce type de duoplasmatron pour la génération des ions halogènes, utilisés dans cette thèse, est la corrosion et donc la rupture du filament [120].

Dans le duoplasmatron à cathode froide, des électrons sont créés par un champ électrique entre la cathode et l'anode. Ce type de duoplasmatron est utilisé dans le cadre de cette thèse.

Un schéma du Duoplasmatron se trouve dans la Figure 2.1.

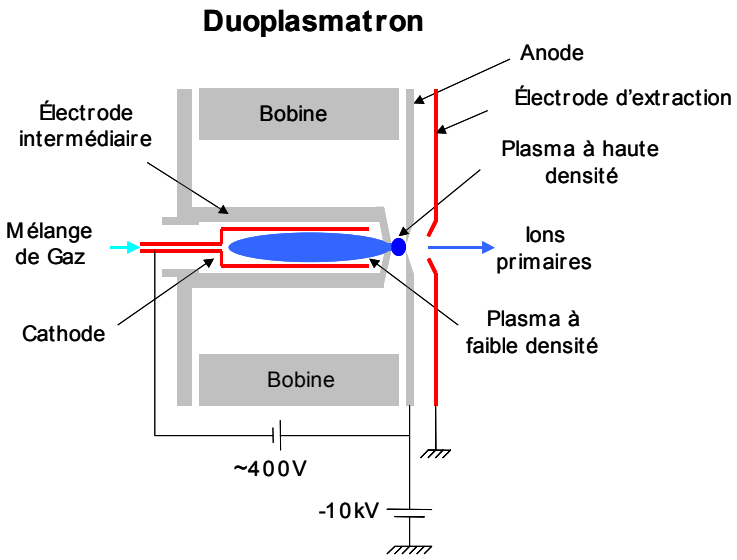


Figure 2.1 . : Schéma du duoplasmatron

Dans le duoplasmatron se trouvent deux régions de plasma qui ont une densité ionique différente.

Le plasma à faible densité ionique est généré entre la cathode et l'électrode intermédiaire (colonne de la cathode). Ce plasma est restreint mécaniquement par la forme conique de l'électrode intermédiaire [114, 121].

Le plasma à haute densité ionique se trouve entre l'électrode intermédiaire et l'anode (colonne de l'anode). Dans cette région, le plasma est comprimé par un champ magnétique inhomogène, généré par une bobine entourant le

plasma (Figure 2.2). La densité ionique maximale du plasma de 10^{14} cm^{-3} est située près de l'anode à l'endroit du maximum du champ magnétique

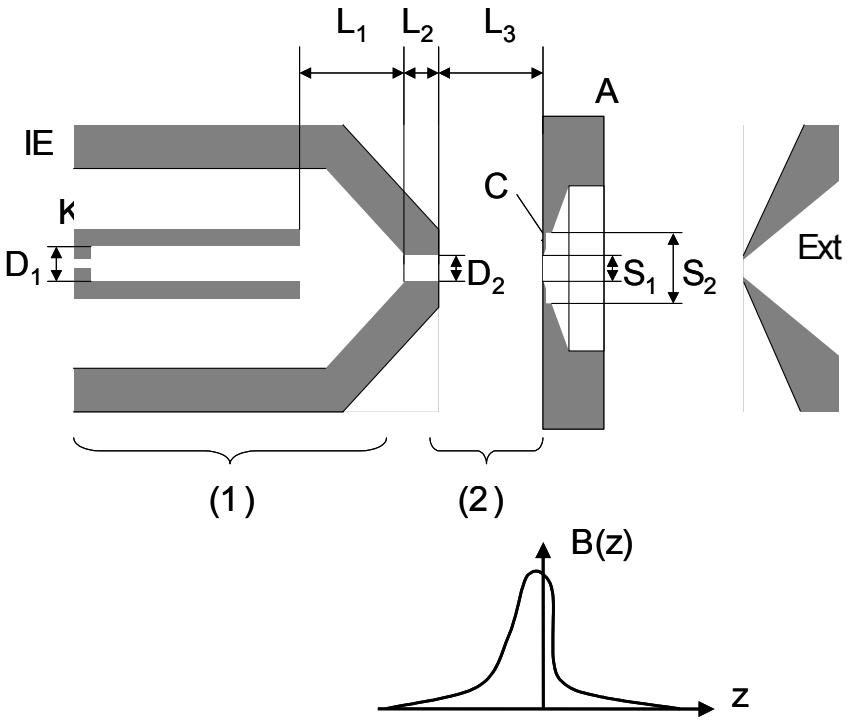


Figure 2.2. :Diagramme de la configuration des électrodes du duoplasmatron. (1) Colonne de la cathode, (2) colonne de l'anode, K—cathode, IE—électrode intermédiaire, A—anode, C—cage d'expansion, Ext—extraction, B(z)—profil axial du champ magnétique avec les poles A et IE [122]

Dans le cadre de l'optimisation de la stabilité du plasma, plusieurs matériaux d'électrodes ont été testés [123]. Une bonne stabilité à été trouvée en utilisant du Ni pour la cathode et un matériel ferromagnétique pour l'électrode intermédiaire et l'anode. Le champ magnétique ne peut pas pénétrer dans la colonne de la cathode à cause de la cathode intermédiaire ferromagnétique.

2.4.2. Distribution du potentiel électrostatique dans le duoplasmatron.

La distribution du potentiel électrostatique dans le duoplasmatron est montrée dans la Figure 2.3.

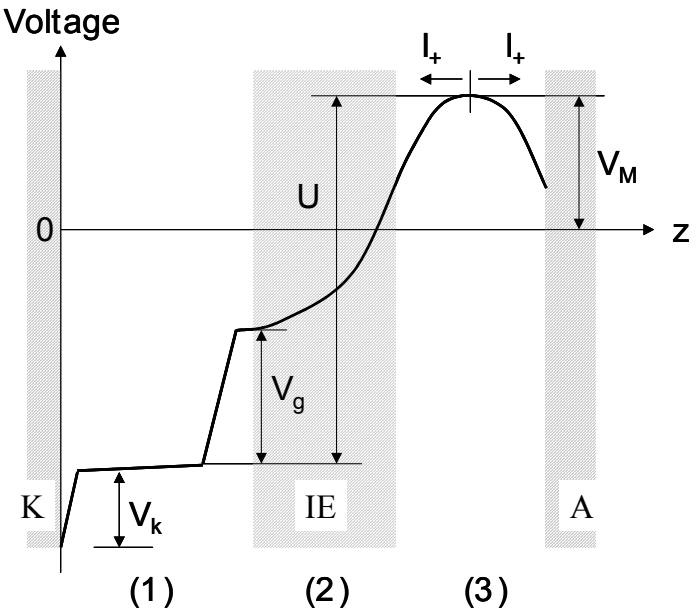


Figure 2.3. :schéma du profil de potentiel de décharge le long de l'axe dans le mode de l'arc normal. (1) plasma de la cathode K, (2) plasma de l'électrode intermédiaire IE, (3) plasma de l'anode A. V_k—potentiel près de la cathode, V_g—saut de potentiel à l'interface de constriction, V_M—diminution du potentiel près de l'anode, I_+ courant d'ions aux bouts de la colonne de l'anode [122].

V_k représente la diminution du potentiel près de la cathode. Le saut de potentiel V_g au niveau de l'électrode intermédiaire provient de l'interface de constriction. L'allure de l'interface de constriction est déterminée par la géométrie des électrodes du duoplasmatron. Les électrons du plasma de la colonne de la cathode sont accélérés par ce potentiel avant de pénétrer dans le canal de l'électrode intermédiaire. Par suite les électrons sont accélérés vers la colonne de l'anode par la tension U. Dans la région du canal de l'électrode intermédiaire, des collisions entre les électrons et les atomes ne

sont que peu probables et ainsi la trajectoire des électrons n'est pas beaucoup influencée par des collisions

La trajectoire des électrons est plutôt influencée par le champ magnétique dans cette région. L'allure du potentiel dans la colonne de l'anode s'explique en considérant le champ magnétique miroir qui agit sur les électrons. Il est bien connu que le moment magnétique

$$\mu = \frac{1}{2}\frac{mv_{\perp}}{B} \tag{2.13}$$

reste constant. Seulement la vitesse perpendiculaire $v_{\perp}$ des électrons par rapport au champ magnétique est influencée par le champ magnétique. La conservation de la valeur absolue de la vitesse implique que si la vitesse $v_{\perp}$ augmente, dû au gradient du champ magnétique, la vitesse parallèle $v_{\parallel}$ au champ magnétique des électrons diminue. Pour un courant d'électrons donné ou pour un courant d'arc connu, la diminution de la vitesse parallèle $v_{\parallel}$ au champ magnétique mène à une augmentation de la densité des électrons entre la cathode intermédiaire et l'anode. Il en résulte un maximum de potentiel V_M au milieu entre l'électrode intermédiaire et l'anode.

La diminution du potentiel près de l'anode et près de l'électrode intermédiaire s'explique par la densité de charges. Dans ces régions, l'ionisation du gaz se fait par ces électrons énergétiques avec une densité de courant élevée. Comme la mobilité des électrons est plus élevée que celle des ions, une accumulation de charges positives se forme près de l'anode et près du front de l'électrode intermédiaire. Une diminution de potentiel de ~10V par rapport a V_M en résulte [108]. Cette diminution du potentiel détermine l'énergie initiale des ions et elle est aussi responsable pour la dispersion en énergie des particules émises.

2.4.3. Répartition des courants dans le duoplasmatron

Pour comprendre la distribution des courants dans le duoplasmatron, il faut considérer le mode de fonctionnement (mode normal ou mode appauvri). Une transition entre le mode normal et le mode appauvri, dans lequel il existe un manque en particules neutres à ioniser, a été trouvée en fonction de la pression et du champ magnétique (c.f. :Figure 2.4). En mode appauvri, le courant d'ions dans le plasma et le courant d'ion extrait diminuent. La distribution des courants est décrite pour le mode normal.

La répartition des différents courants dans le duoplasmatron dépend du potentiel de l'électrode intermédiaire.

Si l'électrode intermédiaire est flottante le courant d'ions collecté par celle-ci est égal au courant d'électrons et le courant I_K dans la colonne de la cathode est égal au courant d'arc I_A dans la colonne de l'anode. Les ions collectés par l'électrode intermédiaire proviennent des côtés de la colonne de la cathode et de la colonne de l'anode tandis que les électrons proviennent plutôt du plasma de la colonne de la cathode.

Si le potentiel de l'électrode intermédiaire est plus négatif par rapport au mode flottant, le courant d'ions I_{IE} est collecté par l'électrode intermédiaire. Les électrons du plasma de la colonne de la cathode sont rejetés. Par le fait que moins d'électrons sont perdus par la cathode intermédiaire le courant I_K doit diminuer pour que la relation $I_A=I_K+I_{IE}$ soit encore valable [122].

D'autre part, si le potentiel de l'électrode intermédiaire est plutôt positif par rapport au mode flottant, plus d'électrons sont collectés par celle-ci et le courant I_K doit augmenter pour que la relation $I_K=I_A+I_{IE}$ soit valable [122].

Si le courant I_A est constant le courant du faisceau à ions est indépendant de la tension de l'électrode intermédiaire.

Si le courant I_K est constant, le courant I_A et le courant d'ions I_+ du faisceau à ions dépendent de la tension appliquée à l'électrode intermédiaire tout en gardant la proportionnalité entre I_A et I_+.

Finalement une proportionnalité entre le courant d'ions I_+, le courant d'arc I_A, et le champ magnétique a été trouvée [122] :

$$I_+ \sim I_A B \tag{2.14}$$

Cette relation est valable dans le mode normal. Une valeur maximale du courant d'ions I_{+M} peut être trouvée en fonction du courant d'arc I_A et du champ magnétique. A ce point, la section efficace d'ionisation atteint son maximum.

Le point maximal du courant à ions dépend de la pression P et du champ magnétique B selon la relation [108, 122] :

$$I_{+M} \sim P\sqrt{B} \tag{2.15}$$

Pour un courant d'arc fixe, une pression minimale correspondant au point de transition entre le mode normal et le mode appauvri peut être trouvée.

Au-delà du maximum I_{+M}, la densité des atomes neutres dans le plasma devient trop faible et la section efficace d'ionisation ainsi que le courant d'ion I_+ diminuent. L'arc change du mode normal vers le mode appauvri.

2.4.4. Géométrie de la source

Les dimensions des électrodes du duoplasmatron jouent un rôle important pour la description des propriétés physiques du plasma (Figure 2.2).
Le mode de l'arc (mode normal ou mode appauvri) est déterminé par la relation D_2/D_1 entre le diamètre D_2 du canal de l'électrode intermédiaire et le diamètre intérieur de la cathode D_1. Si tous les autres paramètres sont fixés, une réduction du diamètre D_2 mène à une diminution du diamètre de l'arc électrique. Il en résulte une augmentation du maximum du courant d'ions I_{+M} et une diminution du courant maximal de l'anode I_{AM}. Pour un quotient trop

faible de la relation D_2/D_1, des oscillations du plasma ont été remarquées. La valeur optimale est $D_2/D_1 \approx 0{,}1$ [108, 124].

La densité d'ions qui se trouve dans le canal de l'électrode intermédiaire est influencée par la longueur de celui-ci. Si la longueur du canal de l'électrode intermédiaire L_2 augmente, le nombre d'ions qui tapent sur la paroi du canal et l'intensité des ions extraits augmente. Par contre, si L_2 est trop long, les électrons venant de la colonne de la cathode se transforment en des électrons thermiques, possédant la même énergie que les électrons générés par collisions à l'intérieur du canal de l'électrode. Une interface de constriction est créée par le champ magnétique. La décharge devient instable et une diminution du courant à ions I_+ a été observée. La valeur idéale, trouvée par des expériences, est $L_2 \approx 2D_2$ [124].

La distance L_1 entre la cathode et l'électrode intermédiaire peut varier entre $5D_2$ et $10D_2$ sans affecter l'extraction du courant d'ions. Si L_1 est trop petit, l'interface de constriction ne sera pas formée et si l_1 est trop grand, il est difficile de générer un arc. La valeur optimale pour cette distance est égale au libre parcours d'ionisation du gaz [104, 108].

La longueur L_3 de la colonne de l'anode est déterminée par la distance entre l'électrode intermédiaire et l'anode. Ce paramètre influence le potentiel axial le long de la décharge et le point de transition entre le mode normal et le mode appauvri. Si I_A, B et P sont constants, le potentiel de l'électrode intermédiaire devient plus négatif si la distance L_3 est réduite. Une augmentation du maximum de courant d'arc I_{AM} ainsi qu'une augmentation de l'intensité du faisceau à ions pour un arc en mode normal ont été observées (c.f. :2.4.3.) [124].

2.4.5. Influence de la masse des atomes du gaz sur le courant à ions

La relation entre le courant maximal d'ions positifs I_{+M} et la masse des ions M_i est donnée par [108]:

$$I_{+M} \sim \frac{I_{AM}}{\sqrt{M_i}} \sim P\sqrt{\frac{B}{M_i}} \qquad (2.16)$$

I_{AM} est le courant de la colonne de l'anode correspondant au maximum du courant à ions I_{+M}, P est la pression, B est le champ magnétique (Figure 2.4). Cette relation est valable pour des ions atomiques à charge positive.

Une petite variation de cette proportionnalité à été observée pour des masses lourdes. Ceci s'explique par la probabilité de la double ionisation qui est plus élevée pour des masses lourdes.

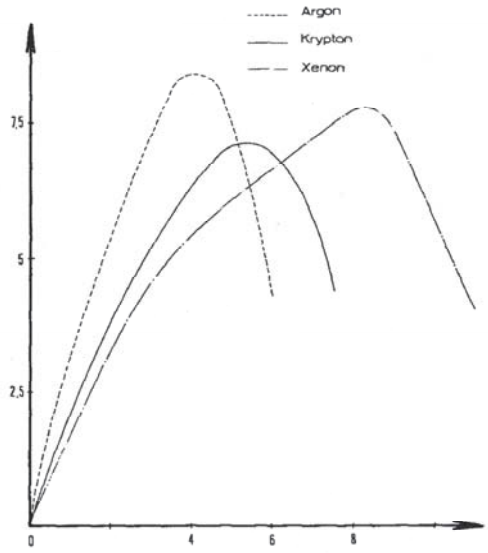


Figure 2.4. : Influence du gaz sur l'intensité du courant à ions et sur le mode appauvri de l'arc [124]

2.4.6. Extraction d'ions

Il est bien connu que le système d'extraction est un point critique des sources à ions [125]

Par le fait que le plasma n'est pas neutre localement et par la mobilité plus élevée des électrons une accumulation de charges négatives se trouve au bord du plasma tandis que sur l'axe du plasma, la densité de charges positives est plus élevée [126]. Une augmentation du courant d'ions positifs

ou négatifs peut être atteinte par le déplacement de l'électrode intermédiaire par rapport à l'axe de l'électrode d'extraction.

La densité du plasma près de l'anode est tellement élevée qu'une partie du plasma est diffusée dans la région d'extraction. Le plasma est trop serré dans le diaphragme de l'anode avec le diamètre S_1 (Figure 2.1) ce qui mène à une divergence du faisceau. Pour diminuer cette divergence, il faut appliquer une tension d'accélération de plusieurs 10kV ou il faut réduire la densité du plasma dans le diaphragme de l'anode. Ceci est réalisé par une cage d'expansion qui se trouve directement derrière le diaphragme de l'anode. Le diamètre de la cage d'expansion S_2 est tel qu'un rapport $S_2/S_1 \approx 20$ [121] est réalisé. La cage est remplie par le plasma dû au champ électrique pénétrant dans la cage. La forme du plasma dans la cage est définie de façon à ce que le courant d'ions extrait de la cage soit indépendant de la tension d'accélération. L'allure du faisceau est seulement influencée par le champ magnétique dans le duoplasmatron, tandis qu'elle n'est pas affectée par le champ électrique.

2.5. Brillance de la source

La qualité d'une source est décrite par sa brillance.

Une brillance élevée de la source à ions est essentielle pour une bonne résolution spatiale de l'analyse SIMS. La brillance est définie par le rapport entre le courant d'ions I, l'angle solide d'émission Ω et la surface d'émission S de la source:

$$B = \frac{I}{\Omega \cdot S} \tag{2.17}$$

La brillance du faisceau à ions Ar^+ et O_2^+ généré par le duoplasmatron se situe entre 250-500 $A/cm^2 \cdot sr$ tandis que la brillance du faisceau à ions O^- est de seulement 25-50 $A/cm^2 \cdot sr$ [32]. La brillance du duoplasmatron est faible comparée avec d'autres types de sources.

La meilleure brillance est obtenue par les sources d'ions à métal liquide (LMIS=Liquid Metal Ion Source). Elle est située entre 10^6 et 10^7 A/cm^2·sr [128].

2.6. Revue des différents duoplasmatrons

Le duoplasmatron à cathode froide de Cameca, utilisé dans ce travail, est optimisé pour la génération des plasmas oxygène et argon. En mode positif, des courants O_2^+ et Ar^+ jusqu'à 2 µA peuvent être extraits. En mode négatif, l'extraction d'un courant O^- de ~200 nA est possible [129].

A part le duoplasmatron Cameca utilisé pendant ce travail, il existe encore d'autres types de duoplasmatrons.

Le duoplasmatron PS-100HIS à cathode chaude de Peabody Scientific [130] est utilisé principalement pour l'ionisation des atomes H, He, Ar, Kr, C, F et O et des molécules SF_6 et CF_4. Un courant Ar^+ et O^+ de quelques 100 nA ainsi qu'un courant SF_5^+ de quelques 10 nA peuvent être générés avec cette source.

Concernant les duoplasmatrons de Physicon [131], une brillance maximale de 800 A/cm^2·sr est indiquée pour le modèle P/N DP10. Le model P/N DPQ 101 qui a été adapté pour les utilisations SIMS fonctionne avec des cathodes chaudes ou froides. Le courant maximal affiché est 25 µA.

Le duoplasmatron à cathode chaude commercialisé par National Electrostatics Corps. (NEC) [132] est utilisé pour produire des faisceaux à ions He^+, O^+ et Ar^+ avec un courant d'ions de 2 à 2,5 mA accélérés avec une tension jusqu'à 30 kV.

Chapitre 3

3. Banc test utilisé pour déterminer les propriétés du duoplasmatron et des faisceaux à ions

Une bonne connaissance des propriétés physiques de la source à ions est indispensable pour effectuer des analyses SIMS.

Le banc test a été construit pour mesurer les propriétés physiques, notamment la brillance, de la source. La mesure du courant et du diamètre des faisceaux O^-, F^-, Cl^-, Br^- et I^- est effectuée en fonction de la pression de gaz, le courant d'arc et le champ magnétique dans la source.

Le principe de fonctionnement du banc test est montré dans Figure 3.1.

Le pompage a été réalisé par deux pompes turbomoléculaires qui ont été connectées à une pompe primaire à huile. Ainsi une pression de base de $7 \cdot 10^{-8}$ mbar a été obtenue.

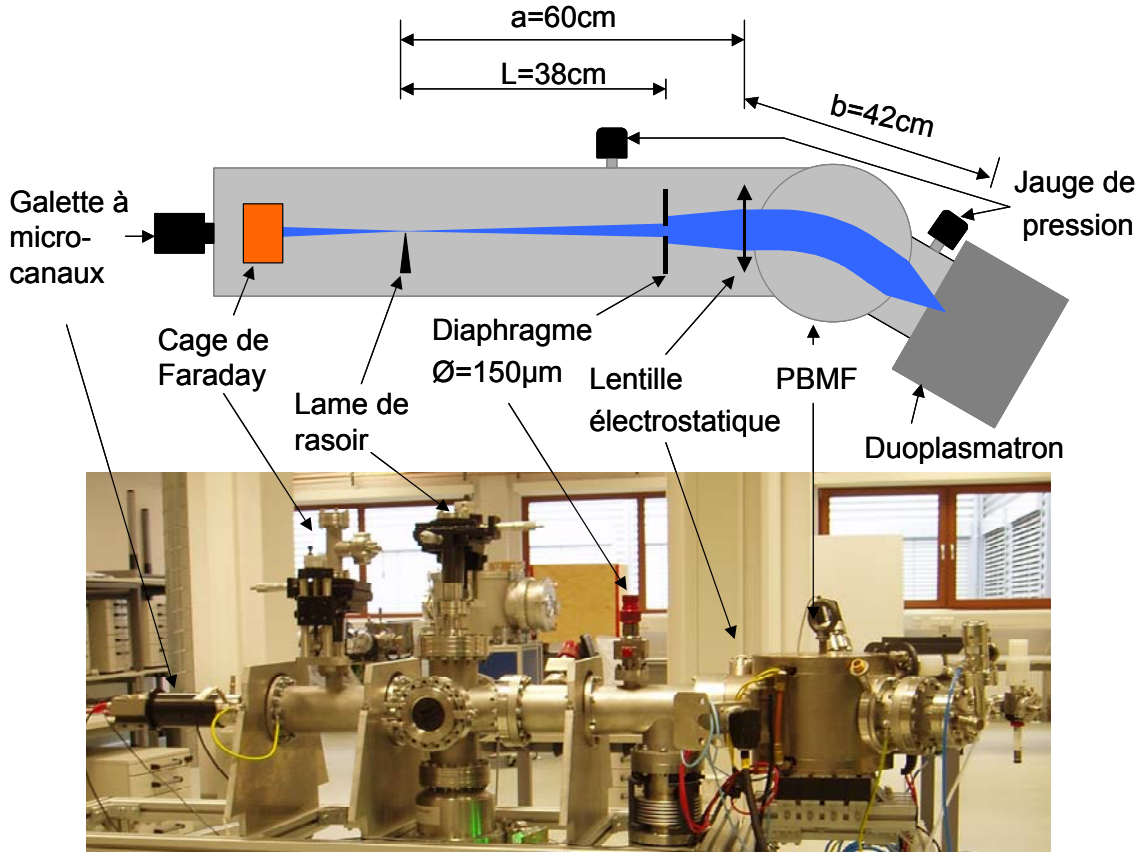


Figure 3.1. : Banc test avec la trajectoire du faisceau

3.1. Ajustage de la source

Le choix des bons paramètres comme le courant d'arc, le champ magnétique et la pression dans la source est indispensable pour optimiser la brillance des différents faisceaux à ions

Les ions sont générés par une décharge électrique (plasma) entre l'anode et la cathode dans le duoplasmatron dont la description détaillée se trouve dans le chapitre 2. La stabilité du plasma et donc la stabilité du courant à ions dépendent du courant d'arc dans le plasma.

Le courant d'arc, variable entre 0 mA et 150 mA, utilisé pour soutenir la décharge est fourni par une alimentation FUG. La limite inférieure du courant d'arc est donnée par le courant minimal nécessaire pour garantir la stabilité

du plasma. Celle-ci dépend de plusieurs facteurs comme la pression dans la source, le champ magnétique, le type de gaz injecté dans la source,….

Le champ magnétique dans la source, nécessaire pour confiner le plasma est alimenté par une autre alimentation FUG. Comme une mesure directe de l'intensité du champ magnétique dans le duoplasmatron n'est pas possible, la valeur du champ magnétique est référencée par la tension électrique appliquée à la bobine, variable entre 0 et 100 V. La tension est directement proportionnelle à l'intensité du champ magnétique dans la source. Les limites inférieures et supérieures du champ magnétique, entre lesquelles la stabilité de la source est garantie, ont été déterminées par les expériences.

Les ions négatifs sont extraits de la source par une tension d'accélération de –10 kV. Cette tension correspond à la tension d'accélération appliquée pendant les mesures SIMS.

Un autre paramètre jouant sur le courant des ions négatifs extraits est la position de l'électrode intermédiaire. Comme les charges négatives se trouvent plutôt au bord du plasma dans le duoplasmatron, un décalage de l'électrode intermédiaire par rapport au diaphragme de l'anode d'extraction est nécessaire pour favoriser l'extraction des ions négatifs [126]. L'électrode intermédiaire se laisse décaler dans la direction verticale par rapport au milieu du diaphragme de l'anode d'extraction. Une détermination de la position exacte de l'électrode intermédiaire est impossible avec la configuration de la source utilisée. D'autre part, la position de l'électrode intermédiaire pour l'extraction favorable des ions négatifs est indépendante des autres facteurs de la source comme le courant d'arc, le champ magnétique,… et donc l'ajustage de la position de l'électrode intermédiaire correspondant à l'extraction du courant maximal des ions primaires est valable pour toutes les expériences.

La densité des ions négatifs dans le duoplasmatron dépend de la pression de gaz dans la source. La pression peut être mesurée près de l'anode d'extraction, mais il a été remarqué que la pression à cet endroit est trop élevée (10^{-3} –10^{-4} mbar) pour que la jauge de pression tienne compte des faibles variations de pression de ≈10^{-6} mbar. Un ajustage plus précis de la pression est possible si celle-ci est mesurée près de la lame de rasoir du

banc test (c.f.Figure 3.1). Cette pression est prise comme référence de pression dans le duoplasmatron. La pression est mesurée par une jauge de pression à cathode froide [133], laquelle est plus fiable qu'une jauge à filament chaud si on travaille avec des gaz corrosifs.

3.2. La trajectoire du faisceau à ions à travers le banc test.

Le faisceau ionique extrait du duoplasmatron est filtré en masse selon le rapport m/e par un filtre de masse, appelé PBMF (Primary Beam Mass Filter) [47]. Ce filtre de masse consiste en un champ magnétique homogène, perpendiculaire à la trajectoire du faisceau à ions, généré par un système de deux bobines disposées dans la configuration de Helmholtz. Le rayon de déviation R des ions dans le PBMF est [134]:

$$R = 1{,}436 \cdot 10^{4} \cdot \frac{1}{B} \cdot \sqrt{\frac{M \cdot U_{acc}}{q}} \qquad [m] \tag{3.1}$$

B en [T] est l'intensité du champ magnétique au centre de la configuration, M en [kg] est la masse ionique, U_{acc} est la tension d'accélération, soit –10 kV et q est la charge des ions primaires. Puisqu'une double ionisation négative des ions primaires est improbable, que l'énergie d'accélération est toujours la même et que le rayon de courbure est imposé, une masse M peut être sélectionnée par ajustage du champ B :

$$B_x = B_{connu} \sqrt{\frac{M_x}{M_{connu}}} \tag{3.2}$$

B_x est le champ magnétique correspondant à la masse M_x cherchée et B_{connu} est le champ magnétique connu, correspondant à la masse M_{connu} connue.

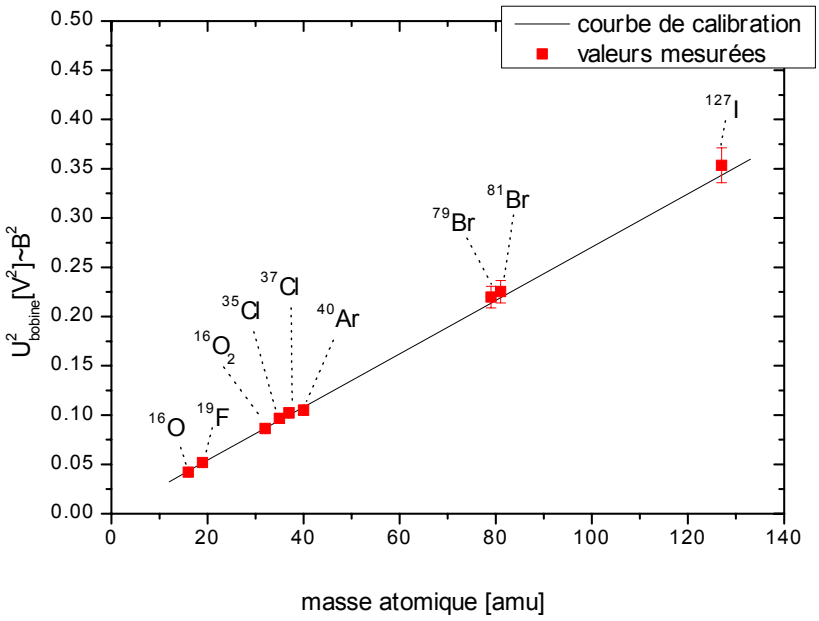


Figure 3.2. :Calibrage du filtre de masse (PBMF). La courbe noire est la courbe de calibrage calculée à partir du champ magnétique correspondant à la masse ^{16}O. Les points rouges correspondent à différents points expérimentaux

La mesure directe de l'intensité du champ magnétique du PBMF est inaccessible. La tension appliquée aux bobines est prise comme référence. Celle-ci est directement proportionnelle à l'intensité du champ magnétique.
L'erreur de mesure des différentes valeurs provient de l'imprécision de mesure de la tension appliquée aux bobines et de l'alignement du faisceau à travers le banc test qui varie un peu d'un jour à l'autre. Une erreur de mesure plus grande que 5% par rapport à la courbe de calibration n'a jamais été constatée.

La résolution en masse du PBMF est seulement M/ΔM=150 [135], ce qui rend possible des interférences en masse.
La dispersion en énergie des ions venant de la source est de l'ordre de grandeur de quelques eV, ce qui résulte en une faible dispersion spatiale du faisceau par le PBMF.

Une lentille Einzel [136, 137] est située derrière le PBMF. L'objectif de cette lentille est de focaliser le faisceau dans le plan de mesure. Pour

garantir une focalisation correcte, l'alignement du faisceau sur l'axe de la lentille est indispensable. Un alignement incorrect du faisceau résulte en une déviation de celui-ci en fonction de l'excitation de la lentille. Le centrage du faisceau à travers la lentille dans le plan horizontal se fait par déviation de celui-ci dans le PBMF. Il a été remarqué que seulement de faibles décalages du faisceau dans le plan vertical sont nécessaires pour assurer l'alignement. Ceci est fait par un petit décalage du faisceau en changeant la position de l'électrode intermédiaire du duoplasmatron.

La détermination de la tension nécessaire pour focaliser le faisceau dans le plan de mesure se fait en cherchant le diamètre minimal du faisceau dans ce plan (Figure 3.3).

Comme le point de focalisation est indépendant de la masse des ions du faisceau, la tension trouvée (3,95kV) pour focaliser le faisceau à ions O^- est valable pour un faisceau à ions d'une masse quelconque.

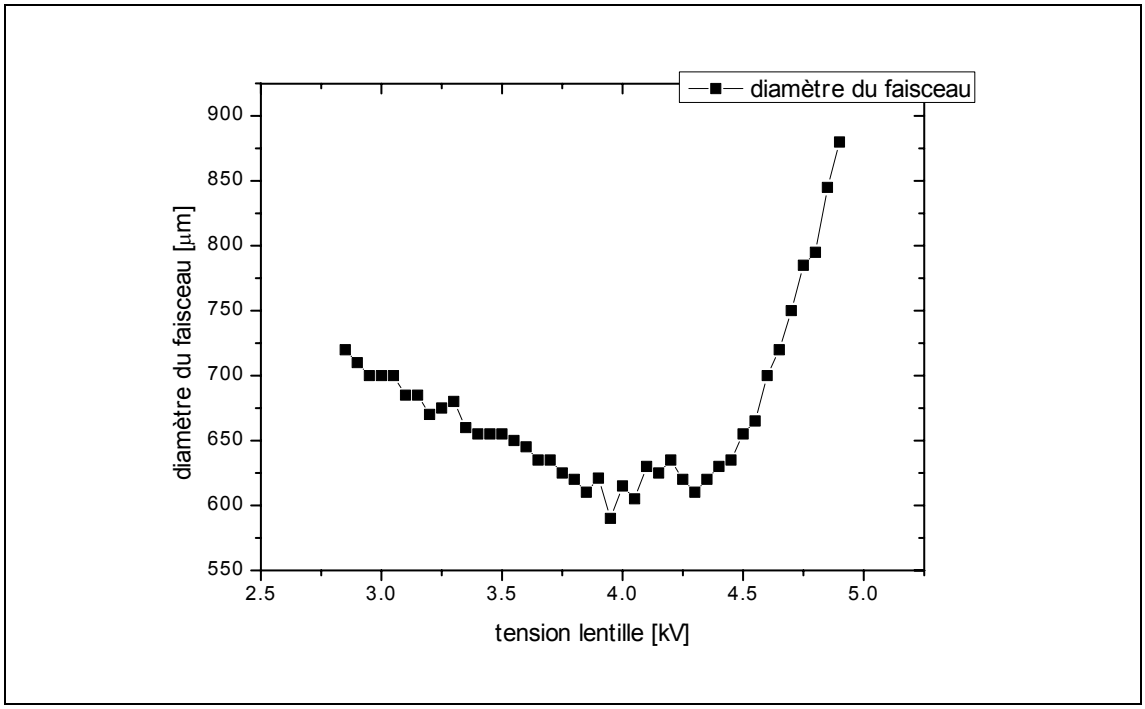


Figure 3.3. : Diamètre du faisceau à ions O^- dans le plan de mesure en fonction de la tension de la lentille

Les dimensions du banc test et par suite l'agrandissement de la source induite par la lentille ont été choisis de façon à ce que le diamètre du faisceau dans le plan de mesure soit suffisamment grand pour être mesuré avec une résolution adéquate et sans avoir trop d'aberrations. Le facteur d'agrandissement M_a se calcule par le rapport entre la distance a = 60 cm entre la lentille et le plan de focalisation et la distance b = 42 cm entre la source et la lentille (Figure 3.1).

$$M_a = \frac{a}{b} = 1{,}4 \tag{3.3}$$

Un diaphragme avec un diamètre de 150 µm est placé entre la lentille et le plan de mesure. Celui-ci sert à limiter les aberrations sphériques du faisceau et à fixer l'angle d'ouverture α' du faisceau utilisé afin de permettre le calcul de la brillance. La distance entre le diaphragme et le plan de focalisation est de 38 cm ce qui mène à $\alpha' = 2 \times 10^{-4}$ rad. Un mouvement x-y permet de centrer le diaphragme par rapport à l'axe optique.

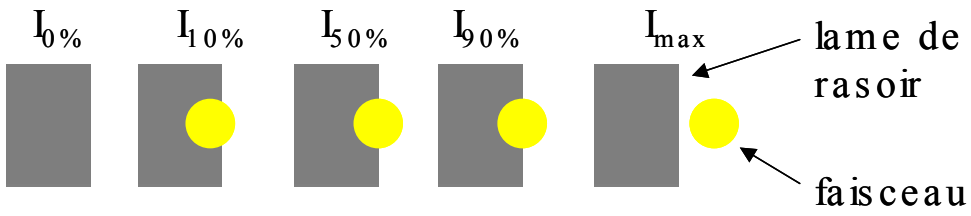
3.3. Détection des ions

Le courant d'ions est mesuré à l'aide d'une cage de Faraday qui se trouve derrière la lame de rasoir. Le positionnement de cette cage de Faraday par rapport au faisceau se fait par un système de translation x-y-z. La cage de Faraday est connectée à un pico-ampèremètre Keithley (Keithley 6478 Picoammeter/Voltage Source).

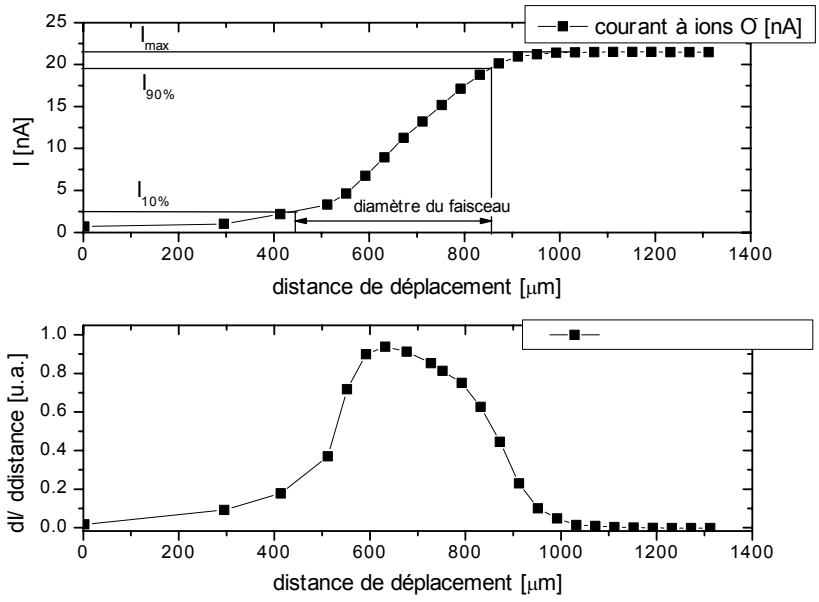
Pour visualiser le faisceau, il est nécessaire de sortir la cage de Faraday de la trajectoire du faisceau. La visualisation, qui se fait à l'aide d'une galette à micro-canaux couplée à un écran fluorescent, sert lors de l'alignement optique du banc test.

3.4. Mesure du diamètre et détermination de la brillance

Le diamètre du faisceau est mesuré à l'aide d'une lame de rasoir dans le plan de focalisation. La lame de rasoir est montée sur un manipulateur à vis micrométriques qui permet de déplacer la lame dans le plan perpendiculaire au faisceau. Pour mesurer le diamètre du faisceau, la lame traverse la trajectoire du faisceau. Le diamètre du faisceau est défini par la distance de déplacement de la lame nécessaire pour varier l'intensité du faisceau entre 90 % et 10 % de son intensité totale (Figure 3.4).



a)



b)

Figure 3.4. : Mesure du diamètre du faisceau, a) procédure expérimentale, b) exemple de courbe expérimentale. Le tracé de dI/ddistance permet de remonter au profil du faisceau

La brillance B d'une source à ions dépend du courant ionique I, de l'angle solide Ω et de la surface S de la source (c.f. : chapitre 2.5)(Figure 3.5):

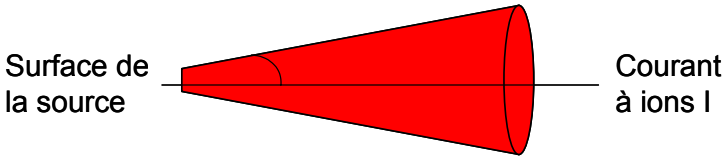


Figure 3.5. : Paramètres à la base de la brillance de la source

$$\left.\begin{aligned} B &= \frac{I}{\Omega \cdot S} \\ S &= \pi\left(\frac{D}{2}\right)^2 \\ \Omega &= 2\pi(1-\cos\alpha) \approx \pi\alpha^2 \end{aligned}\right\} \quad B = \frac{I}{\pi^2 \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^2 \cdot \alpha^2} \tag{3.4}$$

Une mesure directe du diamètre D de la source ainsi que de l'angle solide est impossible. La brillance peut cependant être déterminée sur notre banc test en considérant l'image de la source, projetée par la lentille dans le plan de mesure (Figure 3.6).

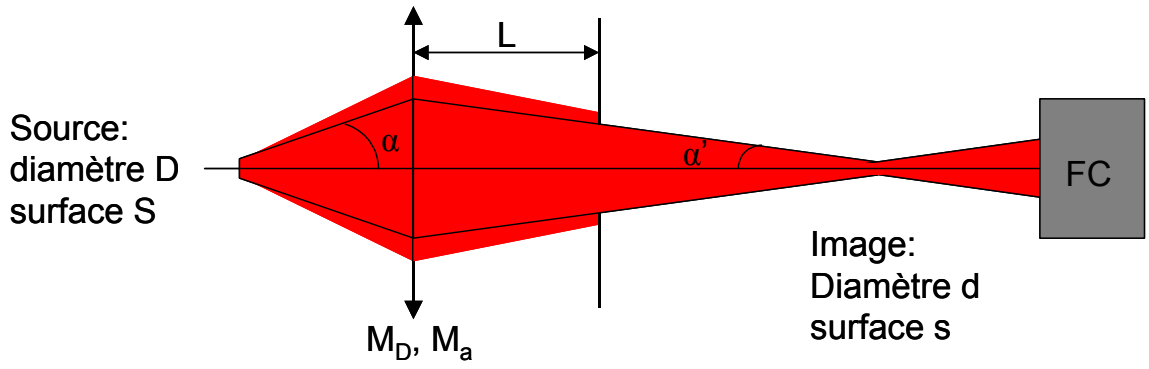


Figure 3.6. : Projection de la source émettant des ions dans le plan image pour le calcul de la brillance de la source

M_D et M_a sont les facteurs d'agrandissement direct et angulaire de la lentille. Compte tenu de ces paramètres, la brillance se calcule selon la formule :

$$
\begin{aligned}
B &= \frac{I}{\pi^2 \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^2 \cdot \alpha^2} \\
&= \frac{I}{\pi^2 \cdot \left(\frac{\frac{d}{M_D}}{2}\right)^2 \cdot \left(\frac{\alpha'}{M_a}\right)^2} \\
&= \frac{I}{\pi^2 \cdot \frac{\left(\frac{d \cdot \alpha'}{2}\right)^2}{(M_D \cdot M_a)^2}} \\
&= \frac{I}{\pi^2 \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2 \cdot \alpha'^2}
\end{aligned}
\qquad (3.5)
$$

Par la relation de Lagrange-Helmholtz, $M_D \cdot M_a = 1$.

3.5. Filtrage de gaz

Les halogènes sont fortement corrosifs et toxiques. Leur réactivité chimique est favorisée par le fait que les halogènes se trouvent dans l'état gazeux pendant les expériences. Pour éviter une contamination de l'environnement par les gaz pompés du banc test, un système de filtrage est installé à la sortie de la pompe primaire. Ce système de filtrage consiste en une bouteille remplie avec une solution de NaOH avec une concentration de 1 mol/l. Le gaz extrait de la chambre est dirigé à travers la solution. Les halogènes réagissent avec la soude de la solution et les sels correspondants sont créés. Ainsi les

halogènes sont neutralisés. Les gaz non réactifs sont évacués par le système d'extraction du labo.

3.6. Résumé des conditions expérimentales

Afin d'avoir une vue globale des conditions d'analyses, un résumé des paramètres de manipulation est donné par le Tableau 3.1 :

Tableau 3.1. : Paramètres ajustés pour la détermination de la brillance

Tension de la bobine du duoplasmatron U_{bobine}	0-100 V
Courant d'arc I_{arc}	0-150 mA
Tension d'accélération U_{acc}	-10 kV
Tension de la lentille $U_{lentille}$	3,95 kV
Facteur d'agrandissement M_a	1,4
Diamètre du diaphragme	150 µm
Distance L entre le diaphragme et le plan de focalisation	38 cm
Angle α'	$2x10^{-4}$ rad

Les valeurs données dans le Tableau 3.1 sont valables pour toutes les mesures de brillance effectuées dans le cadre de cette thèse.

Chapitre 4

4. Formation et caractérisation des faisceaux à ions primaires O^-, F^-, Cl^-, Br^- et I^-

4.1. Introduction

Dans le présent chapitre, une description détaillée de la génération des ions négatifs F^-, Cl^-, Br^- et I^- en utilisant la source à ions du type duoplasmatron sera réalisée. Les propriétés physiques des faisceaux à ions, notamment le diamètre et le courant à ions seront mesurés en fonction des paramètres ajustés sur le duoplasmatron, comme le champ magnétique, le courant d'arc et la pression. La brillance des faisceaux F^-, Cl^-, Br^- et I^- sera déterminée et comparée avec la brillance du faisceau O^-.

4.2. Les différents types de gaz utilisés

Avant de venir aux différentes propriétés des faisceaux à ions, une description des gaz spéciaux utilisés est donnée et les processus d'ionisation de ces gaz dans un plasma sont discutés. Les gaz utilisés sont SF_6 pour générer des ions F^-, $CHClF_2$ pour des ions Cl^-, Br_2 pour des ions Br^- et I_2 pour des ions I^-. En plus les gaz porteurs O_2 et Ar ont été utilisés pour stabiliser le plasma.

4.2.1. SF_6

A cause de la toxicité et la corrosivité du gaz pur F_2 nous avons utilisé l'hexafluorure de soufre (SF_6) pour générer des ions F^-. SF_6 est un gaz inerte, sans couleur et sans odeur qui était beaucoup utilisé comme gaz isolant en électronique haute tension. Sa rigidité électrique est 2,5 fois plus élevée que celle de l'air. En outre, ce gaz est beaucoup utilisé dans l'industrie des semi-conducteurs pour des processus de décapage par plasma [138, 139]. Ainsi SF_6 est utilisé comme donneur de fluor dans des expériences plasma. Les processus d'ionisation et de génération des ions F^- dans un plasma ont bien été étudiés [140, 141]. En plus, SF_6 a été utilisé pour générer des ions SF_5^+ pour des études SIMS [142-34]

La molécule SF_6 consiste en un atome de soufre central autour duquel les atomes de fluor sont arrangés en forme octaédrique. La distance de liaison est de 1,576 Å [146].

L'attachement d'un électron à la molécule SF_6, se trouvant dans l'état fondamental, se fait préférentiellement pour une énergie d'impact de 0 eV. Si la molécule est excitée vibrationnellement, la probabilité d'ionisation de la molécule pour former un ion SF_6^- atteint son maximum à 0,38 eV [147]. L'affinité électronique de la molécule SF_6 est de 1,06 eV [148]. Plusieurs possibilités de décomposition existent à partir de l'ion SF_6^- instable dont les plus importantes sont :

$$\begin{aligned} SF_6^- &\rightarrow SF_5^- + F \\ SF_6^- &\rightarrow SF_5 + F^- \\ SF_6^- &\rightarrow SF_4 + F_2^- \\ SF_5^- &\rightarrow SF_4 + F^- \end{aligned} \qquad (4.1)$$

Différentes valeurs pour l'énergie de dissociation D ont été trouvées par expériences et par simulation. Pour toutes les décompositions indiquées, une énergie de décomposition de quelques eV a été mesurée selon l'ordre : $D(SF_5\text{-}F^-) > D(SF_4\text{-}F_2^-) > D(SF_5^-\text{-}F) > D(SF_4\text{-}F^-)$ [148, 149]. A une énergie

d'impact des électrons supérieure à 2.5 eV, l'ion F^- est le fragment produit par dissociation le plus dominant.

4.2.2. $CHClF_2$

A cause des mêmes problèmes de toxicité et de corrosivité que pour F_2, l'utilisation du chlore pur (Cl_2) était défendue. Pour les mêmes raisons, l'utilisation du gaz CCl_4, qui est connu pour la génération des ions Cl^+ et Cl^- [150], n'était pas possible.

Le choix pour la génération des ions Cl^- dans le duoplasmatron est tombé finalement sur le gaz chlorodifluorométhane ($CHClF_2$), aussi connu sous le nom Freon 22. Ce gaz ni corrosif, ni toxique a été utilisé comme solvant, réfrigérant, dans la production de mousses et matériel d'emballage. Suite à son influence négative sur la couche d'ozone, l'utilisation de ce gaz a été limitée par la Commission Européenne.

Les propriétés de la molécule $CHClF_2$ en ce qui concerne l'énergie de liaison des atomes ont été étudiées par Irikura et al [151].

En général, l'attachement d'un électron à faible énergie à des méthanes chlorés est suivi par un processus dissociatif de la molécule. Le maximum de la section efficace d'attachement d'un électron à la molécule $CHClF_2$ a été déterminé pour une énergie d'impact de 2 eV [152]. Suite à l'instabilité de la molécule ionisée le processus de dissociation le plus probable est donné par :

$$e^- + CHClF_2 \rightarrow Cl^- + CHF_2 \qquad (4.2)$$

La génération des ions Cl^-, supposés être le fragment dominant dans le processus de dissociation, est expliquée par l'affinité électronique du chlore qui est supérieure à l'énergie de dissociation de la liaison C-Cl [152].

A partir de l'ion positif $CHClF_2^+$, le processus de dissociation suivant à été trouvé [153].

$$CHClF_2^+ \rightarrow Cl + CHF_2^+ \tag{4.3}$$

Une énergie de dissociation de 0,27 eV a été déterminée. La génération d'ions Cl^- dans le duoplasmatron est supposée être basée sur ces processus d'ionisation. Il a été remarqué que la génération des ions F^- n'était pas favorable en utilisant le gaz $CHClF_2$.

4.2.3. Br_2 et I_2

Bien que le brome et l'iode purs soient corrosifs et toxiques (concentration d'exposition autorisée dans l'air : 0,1 ppm), la manipulation du brome et de l'iode est rendue plus simple par son état liquide respectivement solide à des conditions ambiantes. La formation des ions Br^- et I^- à partir de la molécule ionisée se fait par le processus [154]:

$$\begin{aligned} Br_2^- &\rightarrow Br + Br^- \\ I_2^- &\rightarrow I + I^- \end{aligned} \tag{4.4}$$

Contrairement aux autres éléments du tableau périodique, la molécule ionisée ne doit pas être excitée vibrationnellement avant le processus de dissociation [155]. Bien que le maximum de la section efficace d'ionisation pour générer des ions Br^+ et I^+ par impact électronique ait été trouvé pour une énergie de 60 à 70 eV [156, 157], l'énergie d'impact du processus d'attachement d'un électron aux molécules Br_2 et I_2 ainsi qu'aux atomes Br et I n'est que de quelques eV [158].

4.2.4. Les gaz porteurs O_2 et Ar

Le duoplasmatron utilisé dans ce travail a été optimisé pour générer un plasma oxygène ou argon. Ainsi, la génération par duoplasmatron d'ions O_2^+, O^- et Ar^+ est bien répandue en SIMS [113, 127]. La stabilité des plasmas oxygènes et argon ainsi que la durée de vie avant nettoyage des électrodes sont des avantages non négligeables pour générer un faisceau fiable.
Le démarrage d'un plasma en utilisant les gaz SF_6, $CHClF_2$, Br_2 et I_2, était difficile, voire impossible. Suite à l'attachement des électrons aux molécules halogénures, la densité des électrons libres dans le plasma devient trop faible. Il en résulte des instabilités du plasma.
Considérant les avantages d'un plasma oxygène et argon, nous avons testé Ar et O_2 comme gaz porteur pour stabiliser le plasma contenant des molécules halogénures. Tandis que l'argon a été trouvé inadéquat pour stabiliser le plasma, le plasma s'éteignant après un temps de travail maximal d'une heure, le plasma était assez stable en utilisant l'oxygène comme gaz porteur.

4.2.5. Injection de gaz dans le duoplasmatron

Différents systèmes ont été utilisés pour injecter les gaz dans le duoplasmatron.
Une chambre de mélange a été construite pour mélanger les gaz O_2 et SF_6. Le taux de mélange a été ajusté par la pression mesurée dans la chambre. Seulement une faible dépendance du courant à ions F^- en fonction du taux de mélange O_2 / SF_6 a été observée pour une concentration du SF_6 entre 10 et 30 %. En dessous de 10 % de SF_6, le courant à ions F^- diminuait. Au-dessus des 30 %, le plasma était instable et s'est éteint après quelques minutes. Suite aux difficultés de démarrage du plasma avec le mélange de gaz O_2 / SF_6, le plasma a été démarré en utilisant l'oxygène pur. Après un temps

de stabilisation du plasma oxygène, le mélange de gaz a été injecté dans la source.

En prenant conscience des difficultés de démarrage du plasma avec le mélange de gaz, l'injection de gaz pour les autres plasmas halogénures a été réalisée en utilisant un système d'injection individuel pour chaque gaz utilisé. En utilisant cette configuration, le mélange des gaz s'est fait dans la source elle-même.

Dans le cas du faisceau à ions Cl^{--}, un système de deux vannes micro fuites a été utilisé. Par ce système, le taux de mélange ne pouvait plus être déterminé. Par contre, pour s'assurer d'avoir toujours la même quantité de gaz $CHClF_2$ dans le duoplasmatron pendant les expériences, la vanne micro fuite de cette ligne de gaz a toujours été ouverte au même débit.

Suite à l'état liquide du brome et à l'état solide de l'iode, il est nécessaire d'évaporer ces éléments avant l'injection dans le duoplasmatron. Ceci a été réalisé dans un réservoir en inox, résistant à toute sorte de corrosion. A température ambiante, les deux éléments s'évaporent déjà à une pression inférieure à 10^{-2} bar. Il a été remarqué que le plasma était plus stable en chauffant le réservoir à une température de ~60°C. L'injection du brome et de l'iode gazeux dans le duoplasmatron a été contrôlée par une vanne micro fuite, similaire au système utilisé pour le gaz $CHClF_2$.

4.2.6. Espèces extraites des différents plasmas

A part des ions F^-, Cl^-, Br^- et I^-, d'autres ions sont générés dans le plasma. Pour avoir une idée des ions générés dans le plasma, ceux-ci ont été extraits de la source et sélectionnés selon leur rapport masse/charge à l'aide du filtre de masse PBMF (PBMF : voir chapitre 3.2). Seulement les ions négatifs ont été mesurés dans cette étude. Une vue globale des différents ions générés en fonction du mélange de gaz injecté se trouve dans le Tableau 4.1:

Tableau 4.1. : Espèces extraites des différents plasmas

gaz injecté	O_2 / SF_6	O_2 / $CHClF_2$	O_2 / Br_2	O_2 / I_2
ions détectés	O^-, F^-, O_2^-, F_2^-, S^-, SF_x^- (x=1,…,6), FO^-, SFO^-, SO^-	H^-, C^-, O^-, F^-, O_2, FO^-, F_2^-, Cl^-, HCl^-, ClO^-, Cl_2^-, CHF_2^-, $CHClF^-$	O^-, O_2^-, Br^-, BrO^-, Br_2^-,	O^-, O_2^-, I^-, IO^-, I_2^-,

Tandis que les conditions du plasma ont été optimisées pour la génération des ions F^-, Cl^-, Br^- et I^-, le courant des autres ions, y inclus les ions halogénures contenant de l'oxygène, extrait était 10 à 100 fois plus faible.

Suite à des masses identiques des ions $^{35}Cl^-$ et FO^- générés dans le plasma O_2 / $CHClF_2$ et suite à la résolution en masse insuffisante du PBMF pour séparer des masses si proches, des interférences entre ces deux masses en résultent. En mesurant le rapport isotopique I(^{35}Cl)/ I(^{37}Cl), qui déviait de moins de 10% de la valeur théorique, nous avons pu conclure que la contribution des ions FO^- est faible dans le faisceau $^{35}Cl^-$ et qu'elle n'a pas d'influence sur les mesures.

4.2.7. Stabilité des faisceaux à ions

Une concentration trop élevée du gaz halogénure dans le plasma ou une contamination trop importante du duoplasmatron sont à l'origine de variations de plus de 10% de l'intensité pendant la première minute. Une réduction de la concentration de gaz halogénure permet d'empêcher ces instabilités.

D'autres instabilités se font remarquer après des temps plus longs seulement. Ces instabilités ont été observées surtout pour Br^-. L'origine de ces instabilités n'est pas claire, mais il est supposé que le flux des gaz halogénures n'était pas stable au début des mesures. Après environ une heure de travail, le faisceau à ions s'est stabilisé.

4.3. Procédure expérimentale

4.3.1. Détermination de la brillance maximale

Les trois paramètres d'ajustage menant à la brillance maximale des faisceaux à ions F^-, Cl^-, Br^- et I^- sont le courant d'arc, la pression et l'intensité du champ magnétique, référencée à la tension de la bobine. Aucune relation n'existe entre les trois paramètres. Les propriétés du faisceau sont analysées en variant un des trois paramètres tout en gardant les deux autres paramètres constants. Par méconnaissance des valeurs idéales du courant d'arc, du champ magnétique et de la pression au début des expériences, on était obligé de fixer deux de ces paramètres au hasard pour les différentes mesures.

Le cas du F^- où la pression et le champ magnétique ont été variés (Figure 4.1), tout en gardant le courant d'arc fixé à I_{arc} = 150 mA, est seulement un exemple pour expliquer la procédure de mesure. En comparant les différentes mesures, les conditions optimales de pression et intensité du champ magnétique ont été trouvées. Ces mesures ont ensuite été répétées en fixant le champ magnétique et en variant p et I_{arc}.

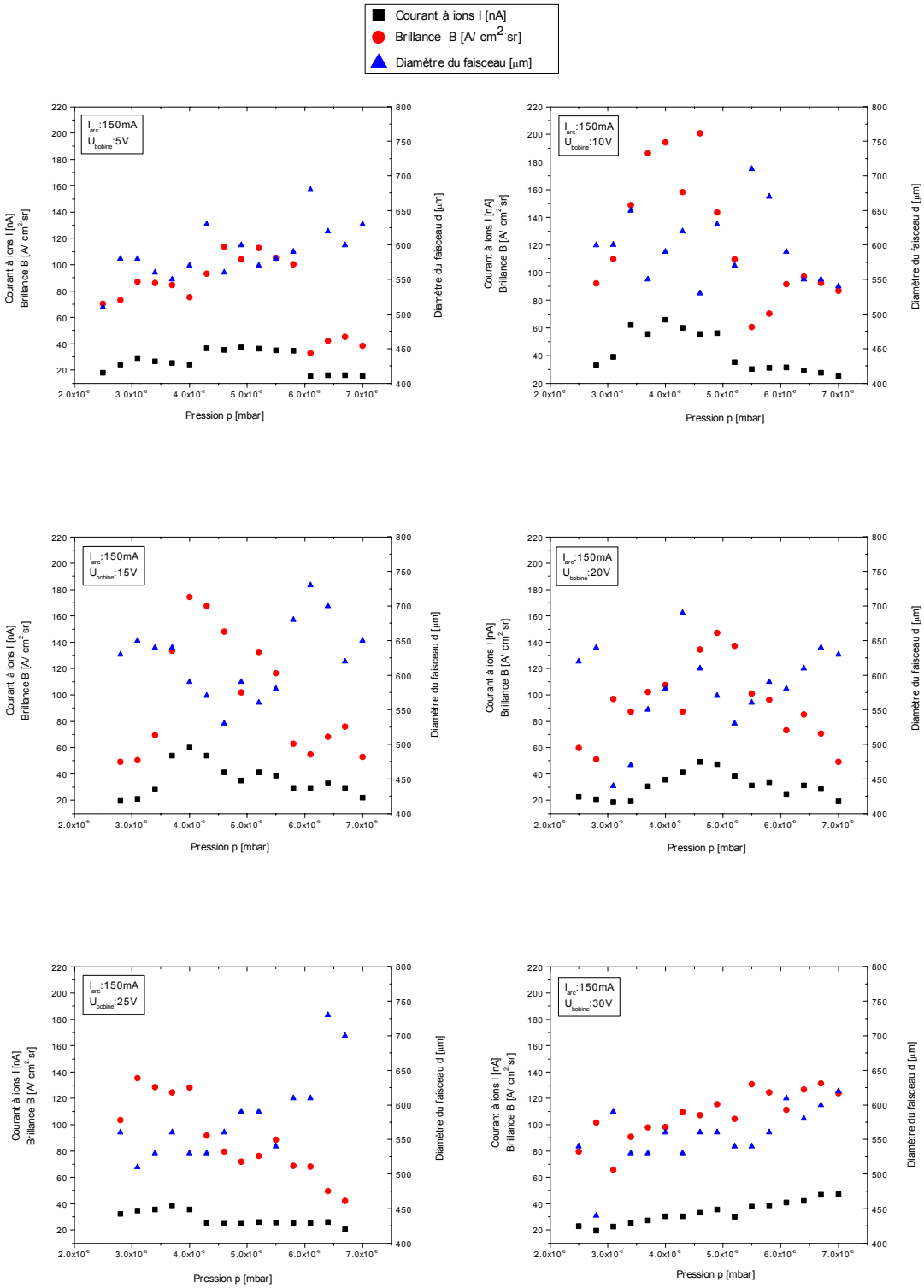


Figure 4.1. : Courant d'ions, diamètre et brillance du faisceau à ions F^- en fonction de la pression et du champ magnétique

4.3.2. Erreurs de mesures et reproductibilité

La précision de la mesure du courant à ions affiché par le pico-ampèremètre dépend de l'intensité de celui-ci. Selon le courant mesuré, un changement de la gamme de mesure sur le pico-ampèremètre s'effectue. Néanmoins, l'erreur de mesure du courant à ions est inférieure à 5% de la valeur indiquée pendant les mesures.

Suite à des petites variations du courant affiché par le pico-ampèremètre pendant la mesure du diamètre du faisceau, une erreur de mesure du diamètre est faite. En plus la position de la lame de rasoir est donnée avec une précision de 10 µm. Au total, une erreur de mesure du diamètre du faisceau de 20 µm est à considérer.

En tenant compte de ces deux sources d'erreurs de mesure une incertitude d'environ 10% est à considérer sur les valeurs de la brillance.

Une variation plus prononcée de la brillance a été remarquée suite à la contamination de la source. Ceci est lié à une baisse du courant à ions d'un facteur 2 par rapport à une source propre. Le diamètre du faisceau n'a pas été affecté par ces contaminations de la source. La brillance de la source a été déterminée avec une source propre.

4.4. Le faisceau O^-

Les paramètres à régler pour optimiser le duoplasmatron Cameca en mode O^- sont bien connus. Ainsi, un courant d'arc de I_{arc} = 80 mA et une tension de la bobine du champ magnétique de 15 V mènent à une brillance maximale tout en gardant une durée de vie maximale.
Dans le cadre d'une étude comparative des propriétés des faisceaux O^-, F^-, Cl^-, Br^- et I^-, le courant à ions I, le diamètre d et la brillance B du duoplasmatron en mode O^- ont été mesurés en fonction de la pression (Figure 4.2).

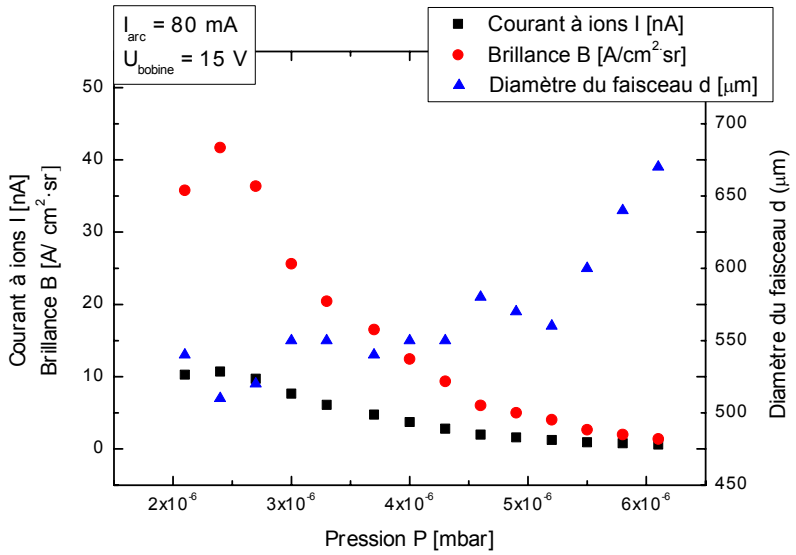


Figure 4.2. : Courant à ions I, diamètre d et brillance B du duoplasmatron en mode O^- en fonction de la pression

Une brillance maximale de B = 42 A/cm^2·sr a été mesurée à une pression de 2,4·10^{-6} mbar. Le courant O^- était I = 10,7 nA et le diamètre mesuré valait 510 µm. Une forte augmentation du diamètre ainsi qu'une baisse du courant O^- menaient à une brillance plus faible quand la pression était supérieure à 2,4·10^{-6} mbar.

4.5. Etude en fonction du champ magnétique

L'étude en fonction de l'intensité du champ magnétique a été réalisée suivant les conditions expérimentales détaillées dans le Tableau 4.2

Tableau 4.2. : Conditions expérimentales ajustées pour l'étude en fonction du champ magnétique

Faisceau à ions	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
Courant d'arc I_{arc} [mA]	150	120	120	120
Pression [10^{-6} mbar]	4,6 - 5,5	2,8 - 3,4	3,7 - 4,3	3,7 - 4,6

4.5.1. Diamètre

Les diamètres des faisceaux F^-, Cl^-, Br^- et I^- ont été déterminés en fonction du champ magnétique (Figure 4.3).

Seulement une faible variation en diamètre a été observée pour F^- et I^-. Pour Cl^- et Br^- l'effet du champ magnétique sur le diamètre du faisceau est plus important. Une expansion du plasma dans la source ou au moins dans la zone d'extraction des ions est supposée pour des tensions sur la bobine en dessous de 10 V [125, 160].

Une transition du plasma a été observée par une baisse abrupte du courant Cl^- pour des tensions au-delà de 15 V. Cette transition de plasma s'accompagne d'une augmentation du diamètre du faisceau.

En comparant les diamètres minimaux des faisceaux à ions, F^- présente le plus faible diamètre avec 530 µm à 10 V, suivi par Br^- avec 690 µm à 25 V. Vu le comportement similaire du brome et de l'iode dans le plasma, il n'est pas étonnant qu'un diamètre minimal similaire que pour Br^- a été trouvé pour I^-, à savoir 740 µm à 30 V. Le plus grand diamètre a été mesuré pour Cl^- avec 860 µm à 15 V.

Il convient de noter que l'intensité du champ magnétique correspondant au diamètre minimum augmente avec la masse des espèces ioniques.

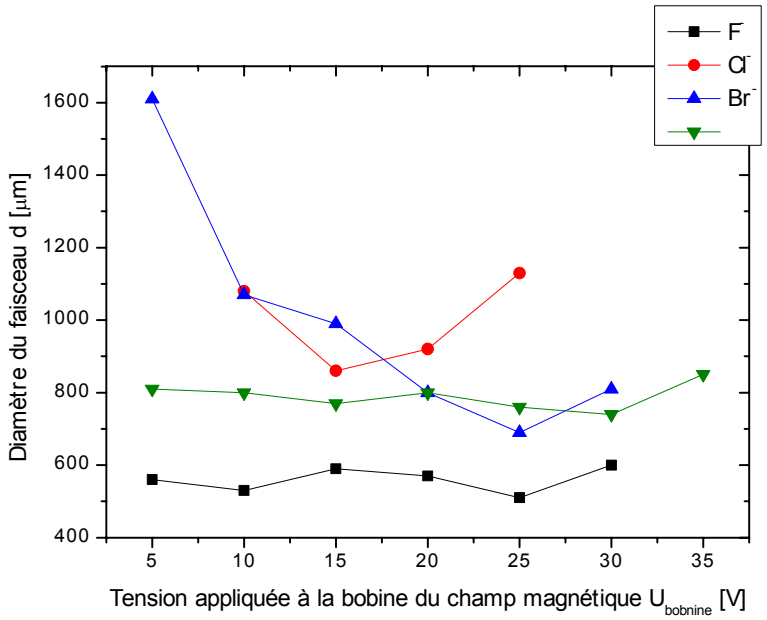


Figure 4.3. :Variation du diamètre des faisceaux F^-, Cl^-, Br^- et I^- en fonction du champ magnétique à pression et courant d'arc constantsSuite à des instabilités du plasma pour des valeurs extrêmes du champ magnétique, l'intervalle de la tension appliquée à la bobine du champ magnétique diffère pour les différentes espèces ioniques.

4.5.2. Courant

L'évolution du courant mesuré pour les différents ions en fonction du champ magnétique est présentée dans la Figure 4.4.

Le courant le plus élevé a été mesuré pour le faisceau à ions F^- avec un maximum de 60 nA. Le courant F^- était beaucoup plus élevé que le courant mesuré pour les autres faisceaux. Ce fait est expliqué par la concentration élevée des atomes fluors dans le plasma et par le processus d'ionisation à partir de la molécule SF_6 (voir chapitre : 4.2.1). Le maximum du courant pour F^- a été mesuré pour une tension appliquée de 15 V. A ce champ magnétique, la génération et l'extraction des ions F^- du plasma étaient les plus favorables. Pour des champs plus forts le courant diminuait.

Un comportement similaire à F^- a été observé pour Cl^-. Après avoir atteint le courant maximal de 3,60 nA pour une tension appliquée de 20 V, le courant Cl^- diminuait à nouveau pour un champ magnétique plus élevé.

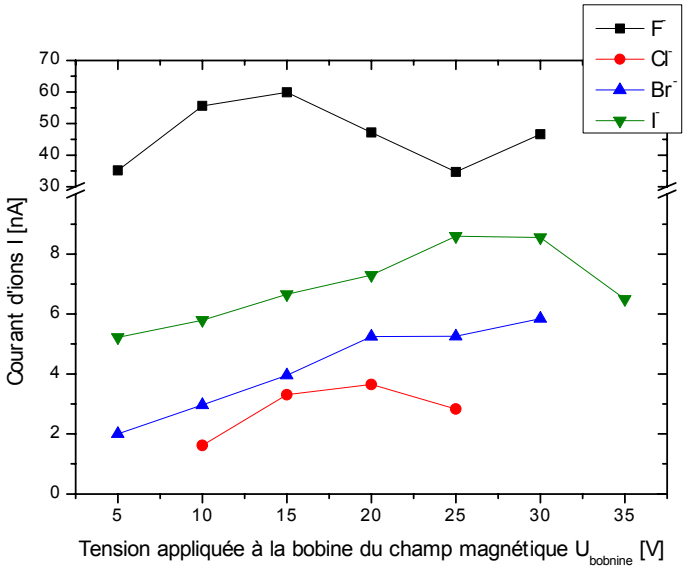


Figure 4.4. : Courants à ions F^-, Cl^-, Br^- et I^- en fonction de l'intensité du champ magnétique. Le courant d'arc et la pression sont constants.

Le maximum du courant I^- de 8,60 nA a été mesuré pour une tension appliquée entre 25 et 30 V. Pareil que pour F^- et Cl^-, le courant I^- diminuait pour des champs magnétiques trop élevés. Une présence de plusieurs maxima de courant I^-, comme décrit dans l'article [161], n'a pas été constatée. Il est supposé que cette baisse de courant est liée à une saturation du champ magnétique dans le duoplasmatron. Ceci implique une redistribution de la densité de charges et ainsi un changement de potentiel proche de l'anode d'extraction. En conséquence le courant à ions extrait de la source diminue à cause des conditions d'extraction moins favorables [124].

En comparant la tension appliquée correspondant au maximum du courant pour F^-, Cl^- et I^-, un décalage vers des champs magnétiques plus élevés peut être observé quand la masse de l'espèce ionique augmente. Il est supposé que suite à une masse plus élevée, le champ magnétique doit augmenter pour comprimer le plasma proche de l'anode d'extraction.

Pour le faisceau Br^- aucune diminution du faisceau n'était observée pour des champs magnétiques élevés. Un courant maximal de 5,8 nA à 30 V a été mesuré. Une diminution du courant à ions serait peut être observable pour

des tensions appliquées au-delà de 30 V, mais comme le plasma n'était pas stable pour un champ magnétique si élevé, ceci ne pouvait pas être vérifié.
Selon l'équation 2.16 dans le chapitre 2.4.5, il existe la relation suivante entre les masses ioniques $M_{1,2}$ et le courant maximal $I_{1,2}$ mesuré pour les différentes espèces [108] :

$$\frac{I_1}{I_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \Rightarrow \frac{\sqrt{\frac{M_2}{M_1}}}{\frac{I_1}{I_2}} = 1 \qquad (4.5)$$

Pour les calculs, il faut considérer que seulement les isotopes ^{35}Cl et ^{79}Br ont été détectés pendant les mesures. Il faut donc tenir compte des abondances isotopiques (75% pour ^{35}Cl contre 25% pour ^{37}Cl ainsi que 51% pour ^{79}Br contre 49% pour ^{81}Br) et rectifier le courant mesuré pour déduire le courant total des ions Cl^- et Br^- généré dans le duoplasmatron. Des masses moyennes de 80 amu pour le brome et 35,5 amu pour le chlore ont été considérées pour les calculs. Le Tableau 4.3 présente les rapports calculés :

Tableau 4.3. : Calcul du rapport entre les masses et les courants

	Faisceau à ions	**F^-**	**Cl^-**	**Br^-**	**I^-**
	Masse considérée M [amu]	19	35,5	80	127
	Courant I [nA]	60	4,8	11,6	8,6
$\frac{\sqrt{M_1/M_2}}{I_2/I_1}$	**F^-**		**9,14**	**2,52**	**0,37**
	Cl^-			**3,63**	**3,39**
	Br^-				**0,93**

Un bon accord par rapport à l'équation (4.5) a seulement été trouvé entre le rapport des masses et des courants entre Br^- et I^-. Pour ces ions, l'équation 4.5, valable pour les faisceaux à ions positifs a aussi été vérifiée pour les faisceaux à ions négatifs.

4.5.3. Brillance

Figure 4.5 montre l'évolution de la brillance avec le champ magnétique. Les valeurs de la brillance ont été calculées à partir des diamètres et courants déterminés dans le chapitre 4.5.1. et 4.5.2.

Même si le maximum du courant à ions F^- a été mesuré à 15 V, une brillance maximale de 200 A/cm^2·sr est trouvée pour une tension de 10 V. Ce maximum de la brillance est lié au minimum du diamètre du faisceau.

Pour Cl^- une brillance maximale de 4,5 A/cm^2·sr à 15 V a été mesurée. La brillance de Cl^- était la plus faible parmi les espèces considérées.

Br^- présente des variations de brillance assez fortes en conséquence des importantes variations du courant et notamment du diamètre. Une brillance maximale de 11,2 A/cm^2·sr a été déterminée.

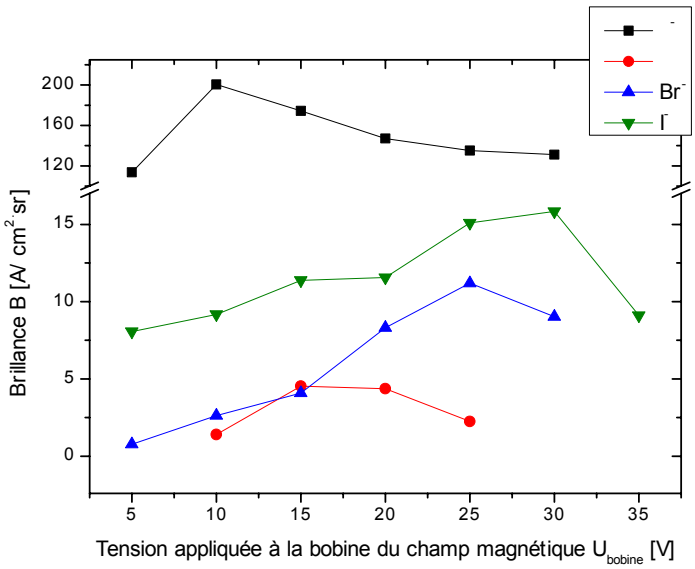


Figure 4.5. : Brillance du duoplasmatron en mode F^-, Cl^-, Br^- et I^- en fonction du champ magnétique. Le courant d'arc et la pression sont constants

Pour I^-, la brillance maximale était de 15,8 A/cm^2·sr à 30 V. La variation de la brillance est liée à celle du courant, le diamètre restant assez stable avec le champ magnétique.

En accord avec la relation observée entre le champ magnétique appliqué pour maximiser le courant des différents ions et les masses ioniques, le maximum de la brillance des ions lourds était décalé vers des champs magnétiques plus élevés. En plus, une diminution de la brillance, suite à une diminution du courant à ions ou à une augmentation du diamètre des faisceaux, a été observée pour des champs magnétiques trop élevés.

4.6. Etude en fonction du courant d'arc

Après la détermination du champ magnétique optimal pour les différents faisceaux à ions, les propriétés physiques de ceux-ci ont été étudiées en fonction du courant d'arc. Le champ magnétique a été fixé à la valeur optimale déterminée dans le chapitre 4.5. .

4.6.1. Diamètre

L'influence du courant d'arc sur le diamètre des faisceaux F^-, Cl^-, Br^- et I^- a été analysée (Figure 4.6). Suite à des instabilités des différents plasmas, la valeur minimale des courants d'arcs ajustés n'est pas identique pour les différentes espèces.

Le faisceau F^- était seulement stable pour un courant d'arc entre 120 et 150 mA. Comparé avec les autres espèces, le diamètre du faisceau F^- était le plus petit. Le diamètre minimal de 500 µm a été mesuré pour un courant d'arc de 140 mA. L'augmentation du diamètre à 150 mA est liée à une transition du plasma, reflétée par des brusques variations de courant.

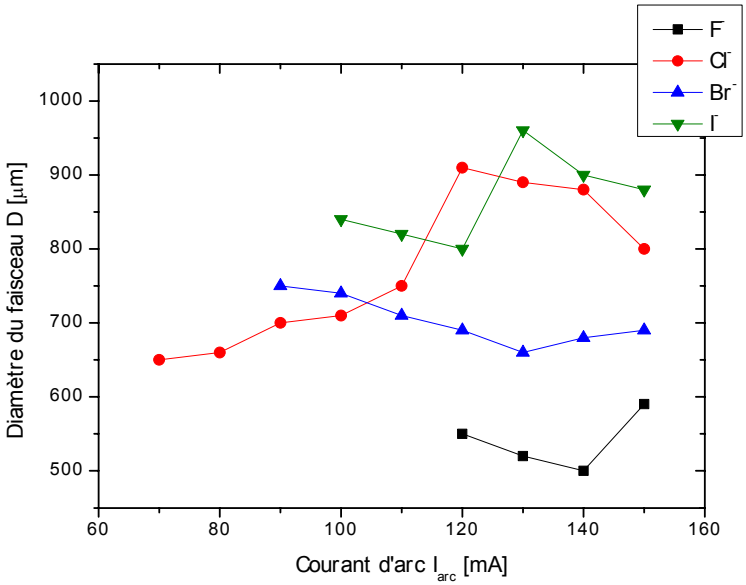


Figure 4.6. : Variation du diamètre des faisceaux F^-, Cl^-, Br^- et I^- en fonction du courant d'arc appliqué. Le champ magnétique et la pression sont constants.

Le diamètre minimal pour Cl^- a été trouvé pour un courant d'arc entre 70 et 90 mA. Pour des courants d'arc tellement faibles, le plasma était cependant seulement stable pendant 5 minutes. Le plasma ne devenait stable qu'à partir de 100 mA de courant d'arc, venant à un diamètre de 710 µm. Au-dessus de 110 mA une forte augmentation du diamètre du plasma a été observée.
Le même phénomène a été noté pour I^- à 130 mA. Pour I^-, un diamètre minimal de 800 µm a été mesuré pour un courant d'arc de 120 mA.

En ce qui concerne Br^-, un diamètre minimal de 660 µm a été mesuré pour un courant d'arc de 130 mA.

4.6.2. Courant

Dans la Figure 4.7, la variation du courant à ions a été mesurée en fonction du courant d'arc.

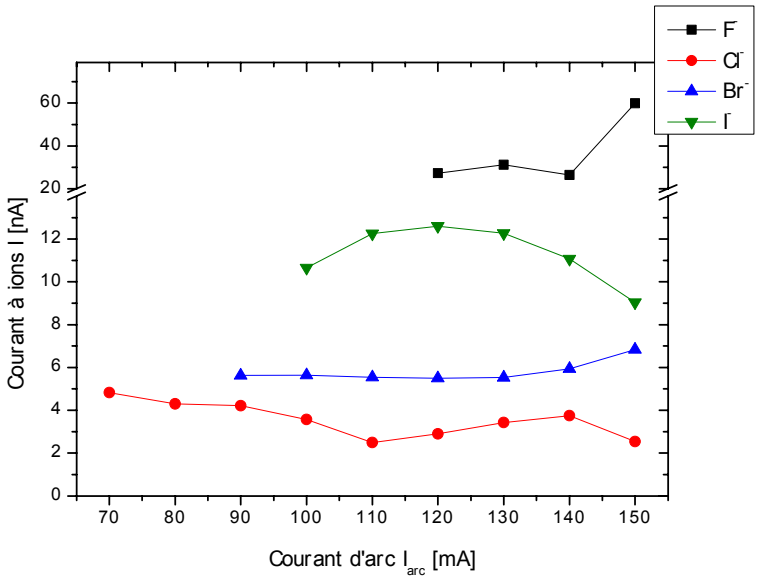


Figure 4.7. : Courant à ions F^-, Cl^-, Br^- et I^- en fonction du courant d'arc. Le champ magnétique et la pression sont constantes.

De façon similaire à l'augmentation du diamètre du faisceau F^-, une augmentation du courant F^- à 59,9 nA a été observée à I_{arc} = 150 mA. Pour ces conditions de plasma, la génération des ions F^- est favorisée.

Dans la région entre 70 et 90 mA le courant Cl^- était le plus élevé, mais comme indiqué auparavant, le plasma n'était pas stable pour ces courants d'arcs. Sur la plage stable entre 100 et 150 mA, deux valeurs maximales du courant à ions ont été observées, une à 100 mA avec un courant de 3,6 nA et l'autre à 140 mA avec un courant de 3,7 nA. Entre ces deux valeurs le courant Cl^- passait par un minimum. Ce comportement est lié à la transition du plasma observée dans la région du minimum du courant.

Jusqu'à 130 mA le courant Br^- était invariable. Au-dessus de 130 mA il augmentait légèrement pour atteindre le maximum à 6,8 nA pour 150 mA.

Dans le cas de I^- une augmentation du courant jusqu'à 12,6 nA à 120 mA a été notée. Au delà de 120 mA le courant à ions diminuait. L'augmentation du courant I^- en fonction du courant d'arc pour des valeurs inférieures à 120 mA est en accord avec les mesures effectuées par Liebl et al. [161].

La relation linéaire entre le courant d'arc et le courant à ions, pour un champ magnétique constant, donnée par l'équation 2.14 dans le chapitre 2.4.3, qui

est valable pour des ions positifs, ne pouvait pas être confirmée pour des ions négatifs.

La variation abrupte en diamètre des faisceaux à ions ainsi que le changement du courant des faisceaux F^-, Br^- et I^- sont expliqués par des transitions du plasma. Il est supposé que le plasma change du mode normal au mode « starvation », pour lequel la densité des atomes neutres diminue. Une expansion du plasma en résulte, par laquelle l'augmentation du diamètre est expliquée. Le courant maximal se trouve au point de transition [108, 122, 124].

4.6.3. Brillance

Une brillance maximale du duoplasmatron en mode F^- de 174 A/cm^2·sr a été mesurée (Figure 4.8). La brillance mesurée ici est inférieure à celle mesurée en variant le champ magnétique. Comme les mesures n'ont pas été faites le même jour, des petites variations entre les brillances mesurées, suite à une variation du courant, sont possibles.

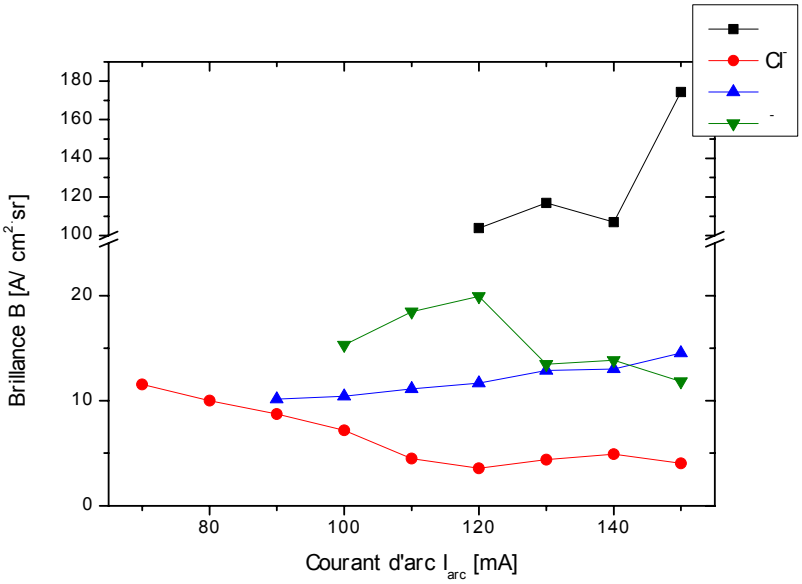


Figure 4.8. : Brillance des faisceaux F^-, Cl^-, Br^- et I^- en fonction du courant d'arc. Le champ magnétique et la pression sont constants.

Pour des conditions d'un plasma stable, un maximum de la brillance Cl^- de 7,2 A/cm^{2}·sr a été déterminé pour I_{arc} = 100 mA. Ce maximum de brillance est lié au maximum du courant d'ions et au diamètre minimal mesurés à 100 mA.
Pareil que pour le faisceau Cl^-, le maximum de la brillance de 14,5 A/cm^{2}·sr à I_{arc} = 150 mA, mesuré pour Br^- est lié au maximum du courant d'ions ainsi qu'à un diamètre du faisceau qui est seulement légèrement supérieur au diamètre minimal.
Comme expliqué sous 4.6.1. pour le faisceau à ions I^-, le minimum du diamètre et le maximum du courant pour I^- ont été mesurés pour I_{arc} = 120 mA, juste avant le point de transition du plasma. Le maximum de brillance de 19.9 A/cm^{2}·sr a été déterminé à ce point.
Contrairement aux mesures de la brillance en fonction du champ magnétique, aucune relation entre le courant d'arc correspondant au maximum de la brillance et la masse ionique des différents ions n'a été trouvée.

4.7. Etude en fonction de la pression

L'influence de la pression totale du gaz dans le duoplasmatron sur le diamètre du faisceau et le courant à ions a été analysée. Le champ magnétique et le courant d'arc optimaux ont été ajustés pendant les mesures.

4.7.1. Diamètre

Il a été constaté que la pression dans le duoplasmatron est le paramètre le plus important quant au diamètre des différents faisceaux à ions. La variation du diamètre en fonction de la pression est montrée dans Figure 4.9.

Pour F^-, Cl^- et I^- des fluctuations du diamètre des faisceaux ont été mesurées pour des pressions au-dessus de $2{,}5 \cdot 10^{-6}$ mbar. Aucune tendance nette des courbes ne pouvait être observée. Un diamètre minimal de 530 µm du faisceau à ions F^- à une pression de $4{,}6 \cdot 10^{-6}$ mbar a été mesuré. Tandis que

les variations en diamètre du faisceau F^- étaient plus prononcées, elles étaient plus faibles pour Cl^- et I^-.

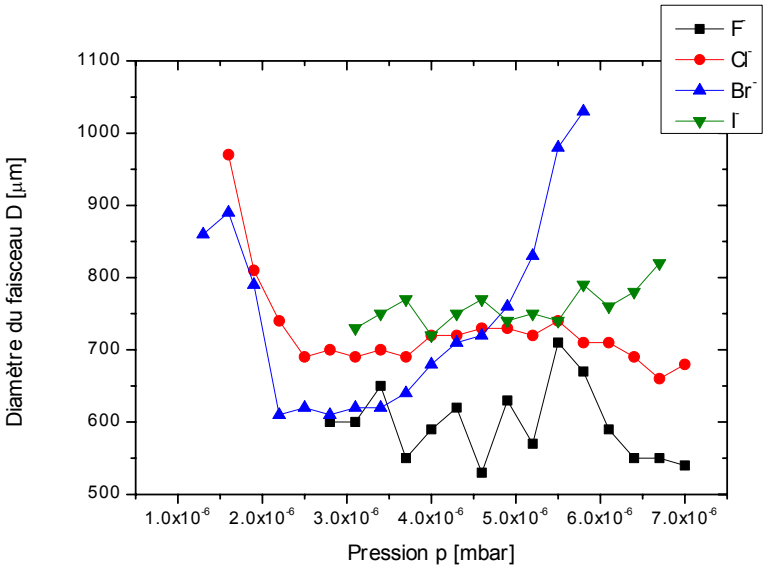


Figure 4.9. : Mesure du diamètre des faisceaux à ions F^-, Cl^-, Br^- et I^- en fonction de la pression. Le champ magnétique et le courant d'arc sont constants.

Un diamètre minimal de 660 µm du faisceau Cl^- a été mesuré pour une pression élevée de $6{,}7 \cdot 10^{-6}$ mbar. Par contre, dans la gamme de pression entre $2{,}4 \cdot 10^{-6}$ mbar et $3{,}7 \cdot 10^{-6}$ mbar, un diamètre de 690 µm a été mesuré ce qui est proche du diamètre minimal. Dans cette gamme de pression, les conditions menant à la brillance la plus élevée ont été trouvées.

Le diamètre des faisceaux Cl^- et Br^- augmentait pour des pressions en-dessous de $2 \cdot 10^{-6}$ mbar, ce qui est expliqué par une expansion du plasma.

Suite à des instabilités du plasma, il n'était pas possible de mesurer les propriétés des faisceaux F^- et I^- pour des pressions inférieures à $3{,}7 \cdot 10^{-6}$ mbar.

Une augmentation du diamètre du faisceau Br^- était mesurée pour des pressions au-dessus de $3{,}7 \cdot 10^{-6}$ mbar, contrairement au comportement des autres espèces ioniques à des pressions plus élevées. Aucune explication n'a été trouvée pour décrire ce comportement. Le diamètre minimal de 610 à 620 µm du faisceau Br^- a été mesuré à une pression de $2{,}8 \cdot 10^{-6}$ mbar.

Finalement, le diamètre le plus élevé de 720 µm a été mesuré pour le faisceau I^-.

4.7.2. Courant

Une forte variation du courant à ions a été mesurée en fonction de la pression pour les différents faisceaux. Une allure similaire des courbes en fonction de la pression a été observée pour tous les ions étudiés.

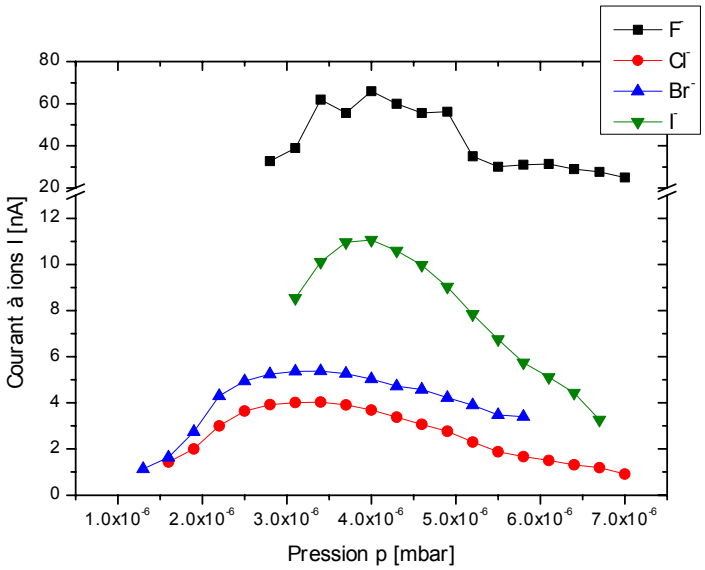


Figure 4.10. : Courant à ions F^-, Cl^-, Br^- et I^- en fonction de la pression. Le champ magnétique et le courant d'arc sont constants.

Des fluctuations de courant ont été mesurées pour F^-. Néanmoins, un maximum de courant de 66 nA à une pression de $4 \cdot 10^{-6}$ mbar a été déterminé. En comparaison, un courant maximal F^- de 3 µA, mesuré au niveau de l'échantillon sur un SIMS IMS4f, a été généré dans un duoplasmatron à filament chaud [118].
A la même pression, un maximum du courant I^- de 11 nA a été détecté, tandis que la valeur du courant maximal de Cl^- et Br^- était décalée vers des

pressions plus basses, à savoir 4 nA pour Cl^- et 5,4 nA pour Br^- pour une pression de $3{,}1 \cdot 10^{-6}$ mbar.

Pour des pressions trop basses, la densité de particules diminuait dans le plasma et en conséquence le courant à ions chutait. A des pressions trop élevées l'ionisation des particules dans le plasma était moins prononcée ce qui résulte également en un courant d'ions plus faible.

Dans tous les cas, le courant d'ions est très sensible à la pression de gaz dans le duoplasmatron.

4.7.3. Brillance

La brillance du duoplasmatron pour les différents ions est montrée dans Figure 4.11

Une brillance maximale de 200 $A/cm^2 \cdot sr$ a été déterminée pour F^- à une pression de $4{,}6 \cdot 10^{-6}$ mbar. La brillance maximale de 21,6 $A/cm^2 \cdot sr$ du faisceau I^- mesurée à une pression de $4 \cdot 10^{-6}$ mbar est d'un ordre de grandeur plus basse que pour F^-.

Les brillances maximales pour Cl^- et Br^- ont été mesurées pour des pressions plus faibles, à savoir 8,5 $A/cm^2 \cdot sr$ à $3{,}1 \cdot 10^{-6}$ mbar pour Cl^- et 14,3 $A/cm^2 \cdot sr$ à $2{,}8 \cdot 10^{-6}$ mbar pour Br^-.

Suite à la sensibilité du courant d'ions par rapport à la pression de gaz dans le duoplasmatron, une forte variation de la brillance a été observée en fonction de la pression de gaz dans le duoplasmatron.

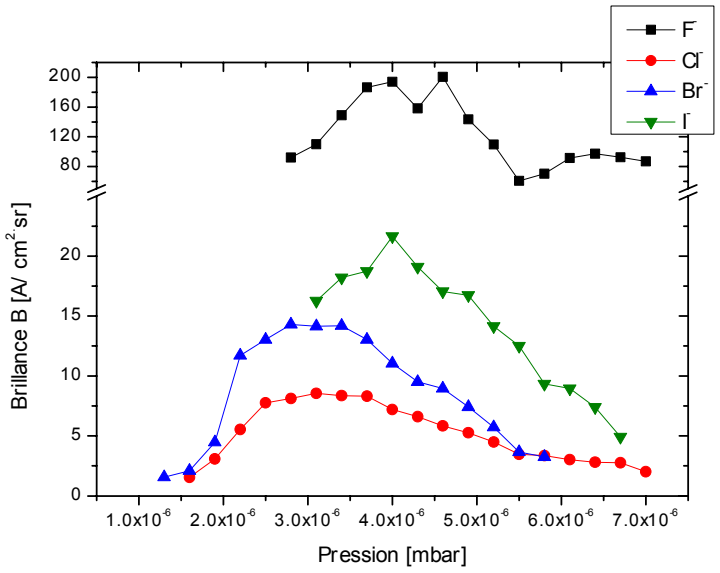


Figure 4.11. : Brillance du duoplasmatron pour F^-, Cl^-, Br^- et I^- en fonction de la pression. Le champ magnétique et le courant d'arc sont constants.

4.8. Résumé des résultats expérimentaux

Un résumé des conditions expérimentales ainsi que des résultats trouvés pour O^-, F^-, Cl^-, Br^- et I^- est donné dans le Tableau 4.4
La brillance du duoplasmatron en mode O^- a été déterminée dans les conditions optimales du courant d'arc et du champ magnétique indiquées par CAMECA (cf section 4.4).

En comparant les résultats obtenus pour les différentes espèces, la brillance maximale a été mesurée pour F^- [162]. Celle-ci est cinq fois plus élevée que celle pour O^-. Les brillances pour Cl^-, Br^- et I^- sont inférieures à celle pour O^-. Tandis que le diamètre du faisceau F^- est comparable avec celui trouvé pour O^-, les diamètres des faisceaux Cl^-, Br^- et I^- sont plus élevés.

Le courant F^- est plus élevé d'un facteur 5 par rapport au courant O^-, qui est comparable au courant I^-. Les courants Cl^- et Br^- sont plus faibles. Il faut considérer que suite à l'abondance isotopique de Cl et de Br, seulement une partie des ions Cl^- et Br^- a été mesurée.

Tableau 4.4. : Résumé des conditions expérimentales ainsi que des résultats trouvés pour O^-, F^-, Cl^-, Br^- et I^-

	Faisceau à ions	O^-	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
Intervalle de stabilité du plasma	Gaz / Mélange de gaz	O_2	SF_6/O_2	$CHClF_2/O_2$	Br_2/O_2	I_2/O_2
	Pression p [mbar]	$2{\cdot}10^{-6}$-$6{,}7{\cdot}10^{-6}$	$2{,}7{\cdot}10^{-6}$-$7{\cdot}10^{-6}$	$1{,}6{\cdot}10^{-6}$-$7{\cdot}10^{-6}$	$1{,}4{\cdot}10^{-6}$-$7{\cdot}10^{-6}$	$1{,}6{\cdot}10^{-6}$-$7{\cdot}10^{-6}$
	Courant d'arc I_{arc} [mA]		120-150	70-150	70-150	100-150
	Champ magnétique U_{bobine} [V]		5-30	10-25	5-30	5-30
Paramètres reliés au maximum de la brillance	Brillance maximale B [$A/cm^2 sr$]	42	200	8,5	14,2	21,6
	Diamètre d dans le plan de mesure [μm]	~510	~530	~690	~620	~720
	Diamètre D calculé de la source (M=1.4) [μm]	~350	~370	~480	~430	~500
	Courant à ions I [nA]	10,7	55	4	5,4	11
	Pression p [mbar]	$2{\cdot}10^{-6}$-$2{,}7{\cdot}10^{-6}$	$2{\cdot}10^{-6}$-$5{\cdot}10^{-6}$	$2{,}8{\cdot}10^{-6}$-$3{,}4{\cdot}10^{-6}$	$3{\cdot}10^{-6}$-$4{,}5{\cdot}10^{-6}$	$3{,}5{\cdot}10^{-6}$-$4{,}5{\cdot}10^{-6}$
	Courant d'arc I_{arc} [mA]	80	150	100	120	120
	Champ magnétique U_{bobine} [V]	15	10-15	20	25	20
	Durée de vie (avant nettoyage) du duoplasmatron [h]	~200	~50	~120	~150	~100

Un champ magnétique optimisé similaire est constaté pour O^- et F^-, ce qui est en accord avec les prédictions théoriques vu la faible différence de masse. Le champ magnétique optimal était plus élevé pour les autres à ions.

Le courant d'arc optimisé pour O^- était faible comparé avec les courants d'arc nécessaires pour les autres ions.

Il faut remarquer que la pression idéale pour O^- était plus basse que pour les autres ions. Sur la plage de pression optimale pour F^-, Cl^-, Br^- et I^-, le courant O^- était très faible (<5nA).

4.9. Contamination et nettoyage de la source

La durée de vie, avant nettoyage de la source, affichée dans Tableau 4.4 est plutôt liée aux contaminations des électrodes de la source qu'à la pulvérisation de ceux-ci par le plasma. En effet, une pulvérisation très faible des électrodes par les atomes halogénures a été constatée.
Comme la configuration de la source a été optimisée pour un plasma oxygène, la durée de vie en mode O^- était la plus élevée.

Suite à la faible durée de vie de la source utilisant un plasma O_2 / SF_6, un nettoyage était nécessaire toutes les semaines. L'origine des instabilités du plasma après une semaine de fonctionnement avec un plasma O_2 / SF_6 a été déterminée par une analyse de la surface de l'anode par EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy) (Figure 4.12).

A part les composants Fe et Ni de l'alliage de l'anode et des traces d'oxygène, implantées dans l'anode, une couche de soufre pouvait être détectée. Cette couche isolante était responsable pour les instabilités du plasma O_2 / SF_6. Le carbone détecté provient de la fixation de l'échantillon. Suite à des interférences entre le fluor et le fer, une détection du fluor n'était pas possible.

Un prolongement de l'utilisation de la source à ions pouvait être atteint par le nettoyage de celle-ci en utilisant un plasma d'oxygène pur.

Après l'utilisation de la source par un plasma contenant les molécules O_2, SF_6, $CHClF_2$ et I_2, les électrodes de la source ainsi que le réservoir contenant l'iode ont été nettoyés avec de l'éthanol.

Dans le cas du brome, le nettoyage avec l'éthanol n'était pas applicable à cause de la création du bromoéthane qui est un narcotique. Il fallait dans ce cas utiliser une solution de thiosulfate de sodium pour le nettoyage du duoplasmatron et du réservoir contenant le brome.

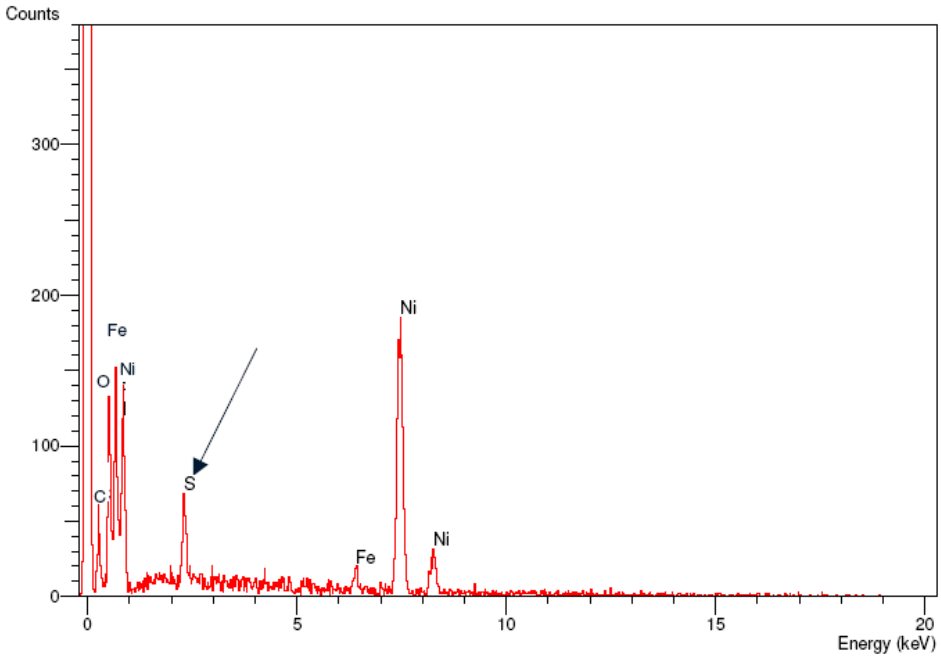


Figure 4.12. : Analyse EDX de l'anode du duoplasmatron après une semaine de fonctionnement avec le plasma O_2 / SF_6. Une contamination de soufre est visible.

4.10. Conclusions

La génération d'ions O^-, F^-, Cl^-, Br^- et I^- à l'aide d'un duoplasmatron non modifié de CAMECA a été décrite. Une étude du diamètre, du courant et de la brillance des faisceaux F^-, Cl^-, Br^- et I^- a été effectuée en fonction du champ magnétique, du courant d'arc et de la pression dans le duoplasmatron.

En accord avec la théorie, une augmentation du champ magnétique nécessaire pour optimiser la brillance a été constatée en fonction de la masse des ions primaires. Par contre, aucune relation entre la masse des ions F^-, Cl^-, Br^- et I^- et le courant d'arc ne pouvait être notée. Les pressions optimales pour F^-, Cl^-, Br^- et I^- était plus élevée que celle pour O^-.

Par une étude comparative avec le mode O^-, pour lequel le duoplasmatron Cameca a été développé initialement, la performance en mode F^-, Cl^-, Br^- et I^- a été analysée. Il se trouve que la brillance de la source en mode F^- était 5

fois plus élevée qu'en mode O^-. Tandis que les diamètres des deux faisceaux étaient comparables, le courant F^- était 5 fois plus élevé.

Les brillances du duoplasmatron en mode Cl^-, Br^- et I^- étaient plus faibles que celle en mode O^-. Ceci était une conséquence des courants Cl^-, Br^- et I^- plus faibles ainsi que des diamètres plus élevés.

Finalement, des conditions de stabilité ont pu être déterminées pour les faisceaux F^-, Cl^-, Br^- et I^- afin de pouvoir effectuer des analyses SIMS.

Chapitre 5

5. Analyses SIMS effectuées sous bombardement O^-, F^-, Cl^-, Br^- et I^-

5.1. Introduction

Les faisceaux à ions O^-, F^-, Cl^-, Br^- et I^- dont les propriétés ont été déterminées dans le chapitre précédent, sont utilisés sur un SIMS Cameca IMS4f pour déterminer le potentiel analytique de ces espèces ioniques pour des analyses SIMS. Nous étudions notamment le rendement utile, le rendement de pulvérisation et la concentration d'ions primaires implantés pour différentes matrices semi-conductrices et métalliques. Les résultats obtenus sont discutés et comparés aux modèles connus.
L'influence de la concentration surfacique des halogènes et de l'oxygène est étudiée par l'intermédiaire d'analyses réalisées avec soufflage de gaz. Finalement, l'effet de matrice sous bombardement halogène est investigué par l'analyse d'implants de Cu, Ti, Si et B dans différents échantillons semi-conducteurs.

5.2. Les échantillons

Le potentiel analytique sous bombardement O^-, F^-, Cl^-, Br^- et I^- a été étudié par l'analyse d'échantillons semi-conducteurs Si, Ge, InP, GaAs et d'échantillons métalliques Ni, Cu, Ag, Al, et Ta.

Le processus d'ionisation des éléments pulvérisés de ces matrices semi-conductrices et métalliques peut être décrit par le modèle d'ionisation à effet tunnel électronique (chapitre 1.4.3). Ce modèle considère que la probabilité d'ionisation dépend de la différence entre le travail de sortie de la matrice et le potentiel d'ionisation des éléments analysés. Les valeurs du travail de sortie des matrices considérées ainsi que du potentiel d'ionisation des différents éléments analysés sont données dans Tableau 5.1.

Tableau 5.1. : Résumé des valeurs du travail de sortie des matrices considérées ainsi que du potentiel d'ionisation des différents éléments analysés

Elément analysé	Potentiel d'ionisation I (eV)	Matrice	Travail de sortie de la matrice Φ (eV)	Incertitude sur la valeur du travail de sortie $\Delta\Phi$	(I-Φ) (eV)	Référence bibliographique
Ga	5,99	GaAs	4,95	0,15	1,04	[163]
In	5,78	InP	4,65	0,10	1,13	[164]
Al	5,98	Al	4,16	0,10	1,82	[165,166]
Ni	7,63	Ni	5,20	0,16	2,43	[165,166]
Cu	7,72	Cu	4,81	0,29	2,91	[167, 166]
Ag	7,57	Ag	4,63	0,11	2,94	[167, 166]
Ge	7,90	Ge	4,87	0,12	3,03	[168, 169]
Ta	7,89	Ta	4,40	0,40	3,49	[170, 166]
Si	8,15	Si	4,73	0,13	3,42	[171, 166]
As	9,81	GaAs	4,95	0,15	4,86	[163]
P	10,48	InP	4,65	0,10	5,83	[164]

Le travail de sortie des différentes matrices a été déterminé par effet photoélectrique, à l'aide d'une sonde de Kelvin, par diffraction d'électrons à la surface LEED (Low Electron Energie Diffraction) ou par émission thermique [163 - 165, 167 - 171].

Selon l'orientation cristalline et la procédure d'analyse, le travail de sortie peut varier [172]. Comme les échantillons analysés pendant ce travail sont polycristallins, une moyenne des valeurs de travail de sortie trouvées dans la littérature a été prise comme référence. L'incertitude sur la valeur du travail de sortie est indiquée dans le Tableau 5.1.

Le travail de sortie dépend de l'état chimique de la surface et changera donc en fonction du type et de la concentration des ions primaires implantés dans la surface. Un autre aspect est la variation du travail de sortie en fonction de la morphologie de surface qui change pendant l'irradiation ionique [173, 174].
Le potentiel d'ionisation ne dépend que de l'élément considéré et est indépendant de l'état chimique de la surface. Cette grandeur est bien définie pour les différents éléments [166].
GaAs, InP, Si et Ge ont été analysés sous forme de wafers. Ni et Cu se retrouvaient sous forme de plaques métalliques de nickel et de cuivre purs. L'analyse des éléments Al, Ag et Ta a été effectuée par le bombardement d'une couche de ~200 nm d'épaisseur du métal en question. Les couches amorphes ont été déposées par PVD sur des wafers de silicium. La couche d'oxyde natif à la surface des échantillons n'a pas été enlevée avant l'analyse.
L'effet de matrice sous bombardement halogène a été étudié en analysant B, Si, Ti et Cu implantés dans les matrices semi-conductrices Si, InGaAs, InGaAsP et AsGaAl. L'énergie d'implantation était 90 keV pour B et 180 keV pour Si, Ti et Cu. Ainsi la profondeur d'implantation était entre 100 et 300 nm. La dose d'implantation était de 10^{16} atomes/cm^2.

5.3. Conditions analytiques

Les analyses SIMS sous les différents bombardements ioniques ont été réalisées sur un instrument Cameca IMS4f. Les ions primaires étaient accélérés à une tension de –10 kV et un potentiel d'extraction de +4,5 kV était appliqué à l'échantillon (extraction des ions secondaires positifs). Ces conditions résultaient en une énergie d'impact des ions primaires de 14,5 keV.
L'optique de la colonne primaire menait à des courants ioniques sur l'échantillon 7 à 8 fois plus élevés que ceux mesurés sur le banc test, où les angles étaient beaucoup plus limités afin de pouvoir déterminer les brillances avec précision. La mesure du courant primaire était réalisée sur la cage de

Faraday de la colonne primaire, qui a été préalablement calibrée à l'aide d'une cage de Faraday plus précise montée sur le porte-échantillon afin d'éviter des erreurs de mesure liées à l'émission d'électrons.

Le diamètre de la sonde formée sur l'échantillon dépendait des propriétés physiques du faisceau (notamment la brillance), déterminées dans le chapitre 4, et du courant choisi. Un diamètre approximatif de 25 µm pour un courant à ions F^- de 100 nA a été observé. Par contre, un diamètre de ~100 µm a été mesuré pour le faisceau à ions Cl^- à un courant de 20 nA.

L'angle d'inclinaison de la colonne primaire est de 30° par rapport à la normale à la surface de l'échantillon. Suite à la tension appliquée à l'échantillon, les ions incidents sont déviés et leur trajectoire devient parabolique. Pour nos conditions analytiques, l'angle d'incidence résultant était de 25° par rapport à la normale à la surface. Cet angle d'incidence est indépendant de la masse des ions primaires.

Pendant les analyses, le faisceau primaire était balayé sur une surface de 250 x 250 μm^2 (Figure 5.1). Suite au diamètre du faisceau primaire, les dimensions latérales du cratère dépassaient ces 250 x 250 μm^2 et un effet de bord en résultait.

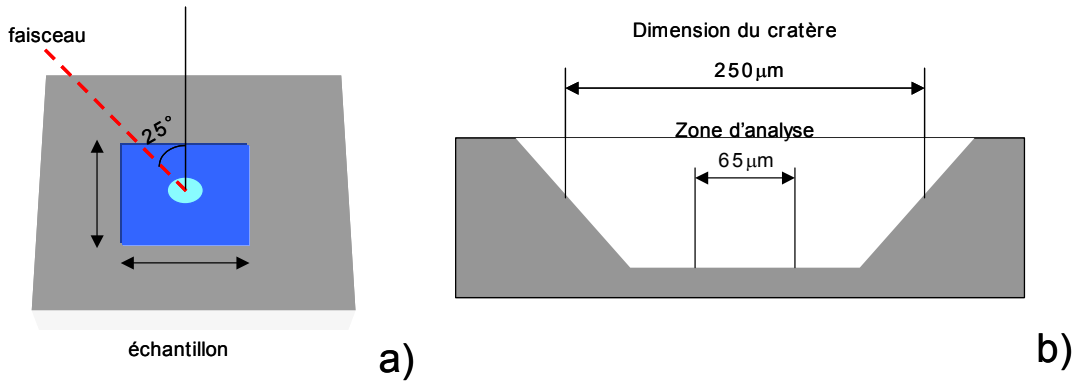


Figure 5.1. : a) Dimensions du cratère et zone d'analyse, b) effet de bord, induit par le bord incliné du cratère.

Pour éviter cet effet de bord pendant les mesures, la zone d'analyse était limitée en diamètre à 65 µm par le diaphragme de champ.

Pour garantir le maximum en transmission des ions secondaires, la fente d'entrée, la fente en énergie et la fente de sortie de la colonne secondaire étaient complètement ouvertes. En plus, le plus grand diaphragme de contraste de 400 µm en diamètre a été choisi.
La détection des ions secondaires se fait sur la cage de Faraday pour un courant $>10^6$ ions/s et sur le multiplicateur à électrons préalablement calibré pour un courant $<10^6$ ions/s.

5.4. Méthodologie pour déterminer le rendement de pulvérisation et le rendement utile

5.4.1. Profilage en profondeur

Des profils en profondeurs ont été réalisés pour déterminer le rendement de pulvérisation Y et le rendement utile UY. Un exemple typique d'un tel profil en profondeur est montré dans Figure 5.2.

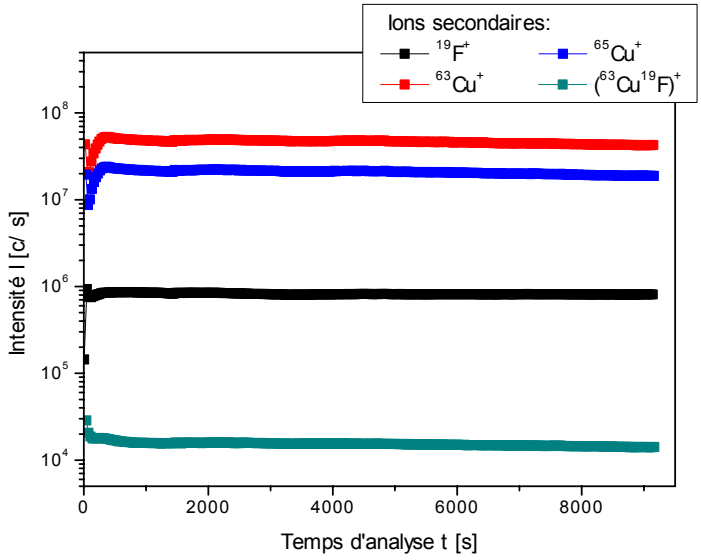


Figure 5.2. : Profil en profondeur d'une matrice Cu sous bombardement primaire F^-. Le signal F^+ permet de tracer les instabilités éventuelles du faisceau primaire.

Une rugosité importante du fond du cratère a été remarquée après le bombardement des échantillons Ni et Cu avec les faisceaux à ions halogénures. Ceci provient de la polycristallinité de ces échantillons. Pour limiter l'incertitude relative sur la profondeur de cratère, une profondeur de cratère assez importante (entre 0,5 et 2 µm) était visée.

Un exemple typique d'un profil en profondeur obtenu pour un implant est montré dans Figure 5.3.

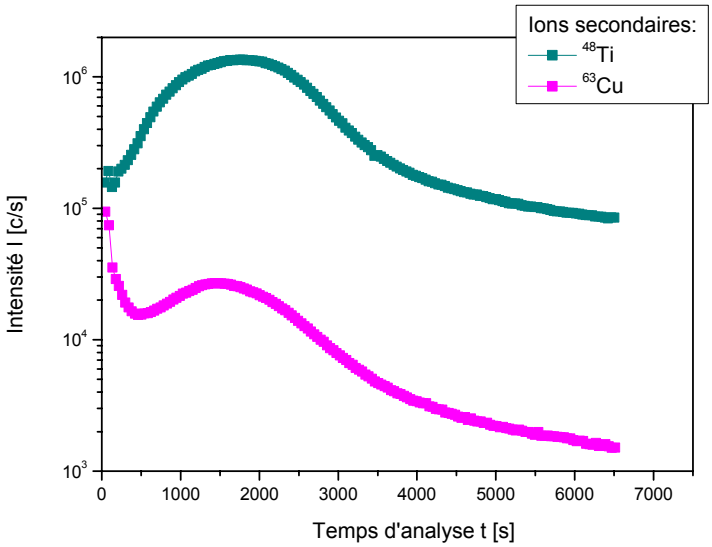


Figure 5.3. :Profil en profondeur des éléments Ti et Cu implantés (énergie d'implantation :180 keV, dose :10^{16} atomes/cm^2) dans une matrice Si. L'analyse a été réalisée sous bombardement F^-.

5.4.2. Détermination du rendement de pulvérisation Y et du rendement utile UY

Le nombre d'atomes pulvérisés est calculé par la densité ρ de la matrice et les dimensions du cratère. Les dimensions du cratère sont mesurées par profilométrie avec un instrument Tencor P10. Les dimensions latérales x et y ont été mesurées à mi-hauteur du cratère (voir Figure 5.1 b)). La profondeur z a été moyennée sur le fond du cratère.

Le rendement de pulvérisation Y est ensuite déterminé selon l'équation :

$$Y = \frac{\text{nombre d'atomes M pulvérisés}}{\text{nombre d'ions primaires incidents}} = \frac{x \cdot y \cdot z \cdot \rho}{\frac{I_p}{e} \cdot t} \quad (5.1)$$

où I_p représente le courant primaire, e la charge élémentaire et t la durée du bombardement.

Pour les échantillons homogènes, le rendement utile UY pour chaque ion secondaire détecté est calculé selon l'équation :

$$UY = \frac{\text{nombre d'ions } M^+ \text{ détectés}}{\text{nombre d'atomes M pulvérisés}} = \frac{\int_0^t I_{M^+} dt}{A \cdot z \cdot \rho_M} \quad (5.2)$$

I_{M+} est le courant d'ions secondaires M^+ détecté, A est la surface analysée, z est la profondeur du cratère et ρ_M est la densité des atomes M dans la matrice.

Le rendement utile des éléments implantés dans une matrice est calculé selon l'équation :

$$UY = \frac{\int_0^t I_{M^+} dt}{D \cdot A} \quad (5.3)$$

où D est la dose d'implantation de l'élément considéré.

5.4.3. Incertitudes de mesure

La rugosité du fond du cratère créée par le bombardement ionique menait à une incertitude sur la profondeur de cratère. L'alignement du spectromètre pouvait résulter en une variation de la transmission d'un jour à l'autre.

Le rendement de pulvérisation et le rendement utile ont été moyennés sur trois mesures. L'erreur de mesure a été calculée pour les différentes analyses par la déviation standard de la valeur moyenne du rendement de pulvérisation et du rendement utile.

5.5. Le rendement de pulvérisation

5.5.1. Résultats expérimentaux

Le rendement de pulvérisation pour les échantillons semi-conducteurs Si, Ge, InP et GaAs et les échantillons métalliques Ni, Cu, Al, Ta, et Ag a été déterminé pour les ions primaires O^-, F^-, Cl^-, Br^- et I^- (Figure 5.4) [175].

Malgré les masses comparables entre l'oxygène (m=16 amu) et le fluor (m=19 amu), des différences importantes entre les rendements de pulvérisation ont été remarquées. Ces différences ne peuvent être expliquées que par des effets balistiques considérés dans la théorie de pulvérisation.

Un décapage de la surface des semi-conducteurs Si, Ge, InP et GaAs initié par les halogènes est connu [139, 177]. Ce décapage est à l'origine de l'augmentation du rendement de pulvérisation de la surface Si d'un facteur 6 de 0,21 sous bombardement O^- à 1,24 sous bombardement F^-. Suite à un comportement similaire des halogènes à la surface Si, l'augmentation des rendements de pulvérisation sous bombardement Br^- (2,9) et I^- (4.2) par rapport à celui déterminé pour le bombardement F^- est cohérent avec les rapports de masse des projectiles. Aucune explication n'a été trouvée pour le rendement de pulvérisation élevé de 4,4 sous bombardement Cl^-.

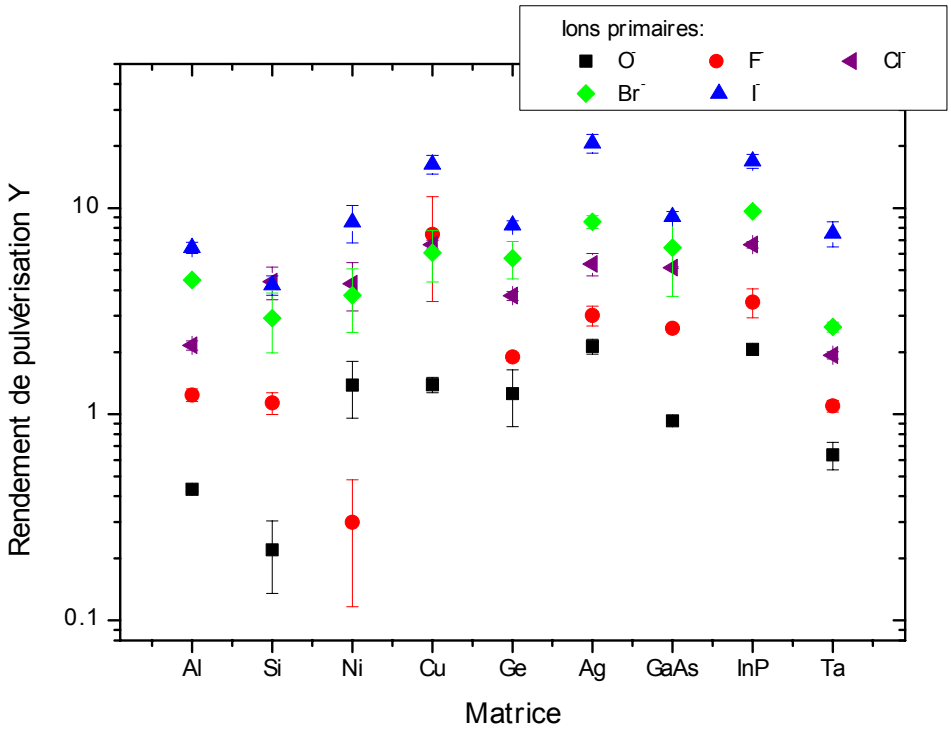


Figure 5.4. : Rendement de pulvérisation des différentes matrices sous bombardement O^-, F^-, Cl^-, Br^- et I^-. Les matrices sont classées selon leur masse atomique.

Les mêmes processus surfaciques sont à la base des différences observées entre les rendements de pulvérisation sous bombardement halogène vis-à-vis du bombardement O^- pour les autres matrices semi-conductrices.

Ainsi, le rendement de pulvérisation de la surface Ge sous bombardement O^- (1,2) est inférieur aux rendements sous bombardement F^- (1,9), Cl^- (3,7), Br^- (5,7) et I^- (8,2). En comparant les rendements de pulvérisation mesurés pour les bombardements halogènes une relation plus ou moins proportionnelle à la masse des ions incidents pouvait être constatée.

Une augmentation d'un facteur 3 entre les rendements de pulvérisation mesurés sous bombardements O^- (0,9) et sous bombardement F^- (2,6) pouvait aussi être notée pour la matrice GaAs. La différence entre les rendements de pulvérisations sous bombardement F^-, Cl^- (5,14), Br^- (6,43) et I^- (9,1) était à nouveau cohérente avec les masses des projectiles.

Dans le cas de l'InP le rendement de pulvérisation augmentait de 2,0 sous bombardement O^- à 3,5 sous bombardement F^-. En accord avec la théorie de pulvérisation le rendement de pulvérisation augmentait ensuite selon la masse pour Cl^- (6,6) Br^- (9,6) et I^- (16,9).

Pour le GaAs et InP, une pulvérisation préférentielle est probable sous bombardement halogène. Par ce fait, une variation du rendement de pulvérisation peut apparaître suite à un changement du potentiel de surface.

Pour les matrices semi-conductrices, une augmentation du rendement de pulvérisation en fonction de la masse des atomes cible a été notée pour les bombardements F^-, Cl^-, Br^- et I^-. Ceci est en accord avec l'équation 1.5 selon laquelle le rendement de pulvérisation est proportionnel à un facteur α et à la section efficace de freinage nucléaire S_n. α augmente selon le rapport M_2/M_1 entre la masse des atomes cible M_2 et la masse des ions incidents M_1. S_n augmente en fonction de la masse M_2 selon les relations indiquées dans [62, 178]. Ainsi une augmentation du rendement de pulvérisation d'un facteur 3 - 5 entre les matrices Si et InP a été remarqués pour les différents bombardements halogènes (c.f. Figure 5.6).

Aucun processus de décapage induit par des halogènes sur les surfaces métalliques Al, Ni, Cu et Ta n'est connu. Pour ces matrices, il faut tenir compte des liaisons formées entre les ions incidents et les atomes de la matrice, vu que ces liaisons ont un impact sur le rendement de pulvérisation. Ainsi le rendement de pulvérisation d'une surface oxydée ou d'une surface contenant des halogènes est différent de celui d'une surface métallique vierge.

Malgré une masse plus élevée du Ta, les rendements de pulvérisation des matrices Al et Ta sous bombardement F^- (~1,1) et Cl^- (~2,0) sont identiques. Les valeurs mesurées pour la matrice Al sous bombardement O^- (0,4), Br^- (4,4), et I^- (6,4) sont par contre légèrement différentes de celles déterminées pour la matrice Ta (0,6 sous O^-, 2,6 sous Br^- et 7,5 sous I^-). Il convient à nouveau de constater la valeur plus élevée trouvée sous F^- par rapport à O^-.

La matrice de Ni est le seul cas étudié pour lequel le rendement de pulvérisation sous bombardement F^- (0,3) est nettement plus faible que celui

sous bombardement O^- (1,4). Par la présence du fluor, une couche de passivation extrêmement stable se forme à la surface du nickel. Pour cette raison, le nickel et des alliages de nickel sont utilisés pour le stockage des gaz F_2 respectivement HF. En conséquence de la couche de passivation, le potentiel de la surface change considérablement. Il en résulte un rendement de pulvérisation faible sous bombardement F^-.

Des liaisons ioniques se forment aussi en présence du chlore, brome et iode. La structure cristalline formée à la surface est similaire pour les halogènes. Par contre, les empilements compacts pour le brome et l'iode sont différents que pour le chlore. En tenant compte de ces facteurs, le rendement de pulvérisation similaire sous bombardement Cl^- (4,4) et Br^- (3,8) s'explique. Le rapport entre les rendements de pulvérisation sous bombardement I^- (8,5) et Br^- est cohérent avec le rapport entre les masses de ces deux projectiles.

Une réaction chimique à la surface du cuivre implique la formation d'une couche superficielle contenant des halogènes. Les structures cristallines de la surface CuF_2, $CuCl_2$ et $CuBr_2$ sont identiques. Même si une saturation de la surface pendant le bombardement n'est pas atteinte, des comportements surfaciques identiques du cuivre sous bombardement F^-, Cl^- et Br^- peuvent être attendus. Il en résulte des rendements de pulvérisations similaire sous l'irradiation F^- (7,4), Cl^- (6,6) et Br^- (6,1). En raison des erreurs de mesure, qui sont dues à des incertitudes sur la mesure de la profondeur des cratères (rugosité importante induite par le bombardement), la relation entre le rendement de pulvérisation en fonction de la masse des ions incidents ne peut pas être discutée. Pour l'iode, seulement la formation d'une surface stable CuI est connue. Ainsi le potentiel de la surface et la structure cristalline résultant du bombardement I^- diffèrent de ceux sous bombardement F^-, Cl^- et Br^-. En conséquence, le rendement de pulvérisation mesuré pour I^- (16,3) est plus grand. Suite à des liaisons faibles entre le cuivre et l'oxygène, un changement du potentiel de surface moins prononcé en résulte. Ceci mène à un rendement de pulvérisation sous bombardement O^- (1,4) qui est bien inférieur à celui trouvé sous bombardement halogène.

La surface Ag étant chimiquement inerte, une formation d'une couche superficielle contenant des ions incidents ainsi qu'un décapage de la surface

sont peu probables. En conséquence, il est supposé que le rendement de pulvérisation soit seulement lié à des effets balistiques des ions incidents. Effectivement, une augmentation du rendement de pulvérisation avec la masse des ions incidents O^- (2,1), F^- (3,0), Cl^- (5,3), Br^- (8,5) et I^- (12,5) à été vérifiée, en accord avec la théorie de pulvérisation. Suite au comportement décrit, cet échantillon est idéal pour l'étude de la relation entre les masses incidentes et le rendement de pulvérisation (voir chapitre :5.5.3.).

Pour aucun type de bombardement appliqué, une tendance du rendement de pulvérisation ne pouvait être observée en fonction de la masse des éléments Al, Ni, Cu, Ag et Ta. Une telle augmentation, comme prédite par la théorie de pulvérisation, est perturbée par la modification des liaisons interatomiques et ainsi par le changement du potentiel de surface, suite à la formation d'une couche superficielle contenant des ions incidents.

Tandis que des rendements utiles du même ordre de grandeur ont été mesurés pour les bombardements Cl^-, Br^- et I^-, une variation d'un ordre de grandeur pour le bombardement O^- et même de plus qu'un ordre de grandeur pour le bombardement F^- a été constatée. Ceci est une indication pour la réactivité chimique plus forte du fluor comparée à celle des autres éléments.

5.5.2. Simulations TRIM

Afin de comparer et éventuellement de compléter des données recueillies par des expériences, des simulations basées sur le code TRIM [62, 178 - 180] ont été utilisées pour calculer le rendement de pulvérisation. Le code TRIM utilise un algorithme de Monte Carlo pour calculer la trajectoire des particules dans la matrice.

Pour calculer le rendement de pulvérisation avec le logiciel TRIM, les conditions expérimentales (énergie d'impact et angle d'incidence) ont été considérées. Une moyenne du rendement de pulvérisation sur un total d'au moins 10000 particules incidentes a été calculée pour les différents échantillons. Les résultats obtenus par TRIM se trouvent dans (Figure 5.5).

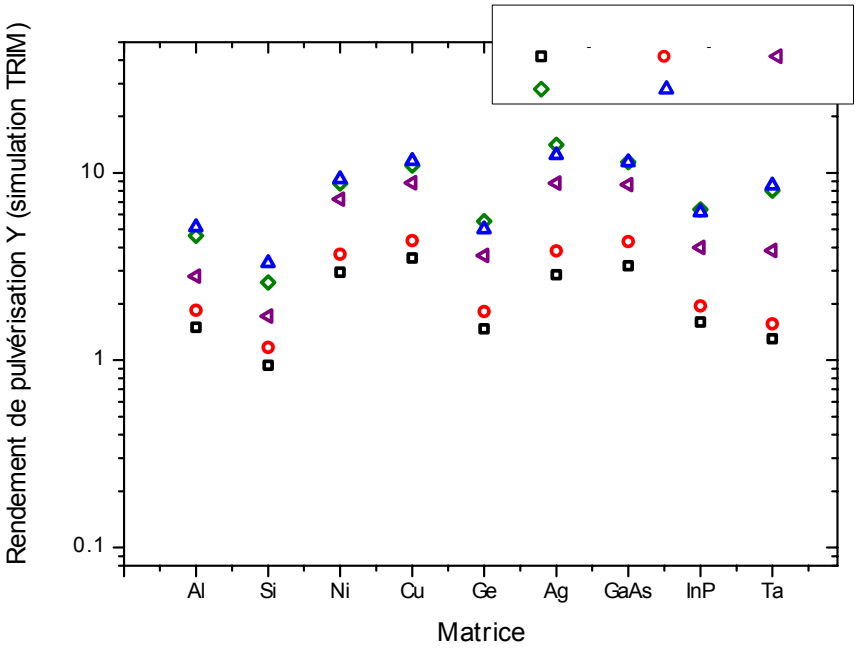


Figure 5.5. : Simulation TRIM du rendement de pulvérisation des différentes matrices sous bombardement O^-, F^-, Cl^-, Br^- et I^-.

En accord avec la théorie, le rendement de pulvérisation augmente avec la masse des ions incidents. Ainsi, le rendement de pulvérisation le plus faible a été obtenu pour le bombardement O^-, suivi par celui déterminé pour le bombardement F^-. Sous bombardement I^-, le rendement de pulvérisation est cependant identique voire même inférieur à celui sous bombardement Br^-. L'origine de ce comportement n'est pas claire.

Une analyse plus profonde des résultats obtenus est réalisée dans le chapitre 5.5.3. par une étude comparative entre les valeurs mesurées expérimentalement et celles déterminées par simulation.

5.5.3. Comparaison entre résultats expérimentaux et TRIM

Le rendement de pulvérisation mesuré expérimentalement est en général moins élevé que le rendement de pulvérisation déterminé par les simulations TRIM (Figure 5.6). Pendant les simulations TRIM, seulement la pulvérisation

par effets balistiques est considérée. Dans ce contexte, une surface propre est considérée avant chaque impact atomique. Ainsi aucun changement de la surface par l'implantation des atomes incidents ou par la formation d'une couche contenant des atomes incidents n'est considéré dans TRIM.

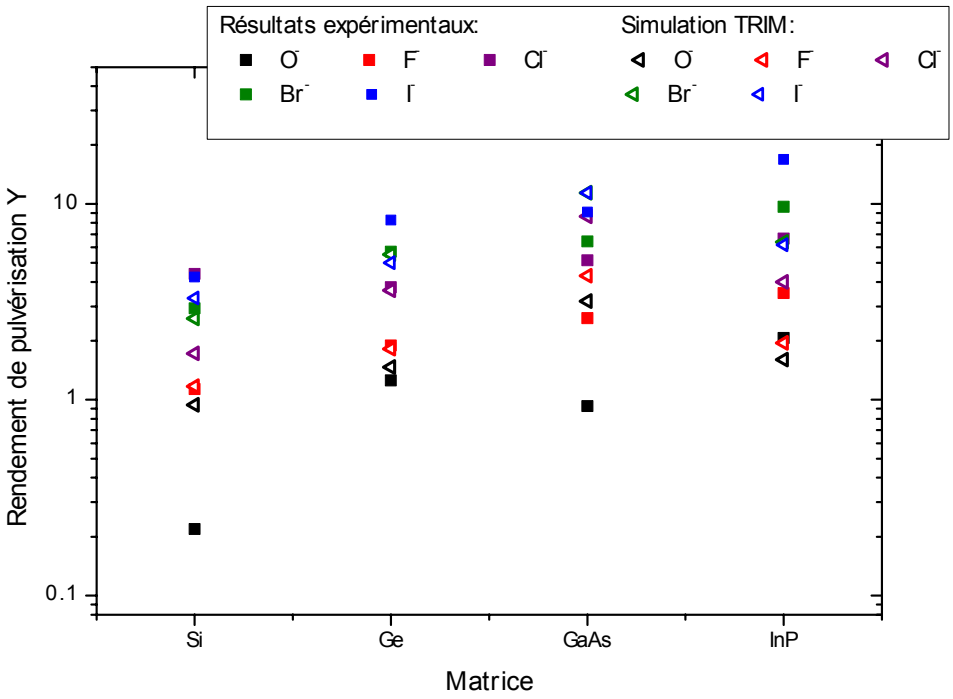


Figure 5.6. : Comparaison du rendement de pulvérisation des matrices semi-conductrices mesuré par SIMS et déterminé par simulation TRIM.

Pour Si sous bombardement F^- et Br^- et pour Ge sous bombardement F^-, Cl^- et Br^- où un écart inférieur à 3% a été observé entre les résultats expérimentaux et les simulations. Pour le cas du Si, une différence d'un facteur ~3 non explicable pour le bombardement Cl^- a été notée. Pour les échantillons GaAs et InP des écarts entre 30 et 50% entre les valeurs déterminées par simulation et les valeurs expérimentales ont été constatés. Une pulvérisation préférentielle d'un élément de la matrice est supposée avoir lieu pendant les expériences. Il en résulte une variation du potentiel de la surface. Celle-ci n'est pas considérée pendant les simulations TRIM.

Un écart de presque un ordre de grandeur du rendement de pulvérisation de Si mesuré expérimentalement et par simulation a été constaté sous

bombardement O^-. Pour le GaAs sous bombardement O^- un écart d'un facteur 3 entre les valeurs expérimentales et les simulations TRIM a été noté. Un changement de la surface par l'implantation des atomes incidents ou par la formation d'une couche superficielle oxydée n'est pas considéré pendant les simulations TRIM. Ainsi l'écart entre les résultats expérimentaux et les simulations peut être expliqué. Un bon accord du rendement de pulvérisation, mesuré par SIMS et par simulation, des matrices GaAs et InP a été trouvé sous bombardement O^-.

La comparaison entre les résultats expérimentaux et simulés pour les matrices métalliques est donnée dans la Figure 5.7. Suite à la formation d'une couche superficielle oxydée et à l'implantation des atomes halogènes dans les échantillons métalliques non considérés pendant les simulations, des différences entre les résultats expérimentaux et les simulations TRIM peuvent à nouveau apparaître.

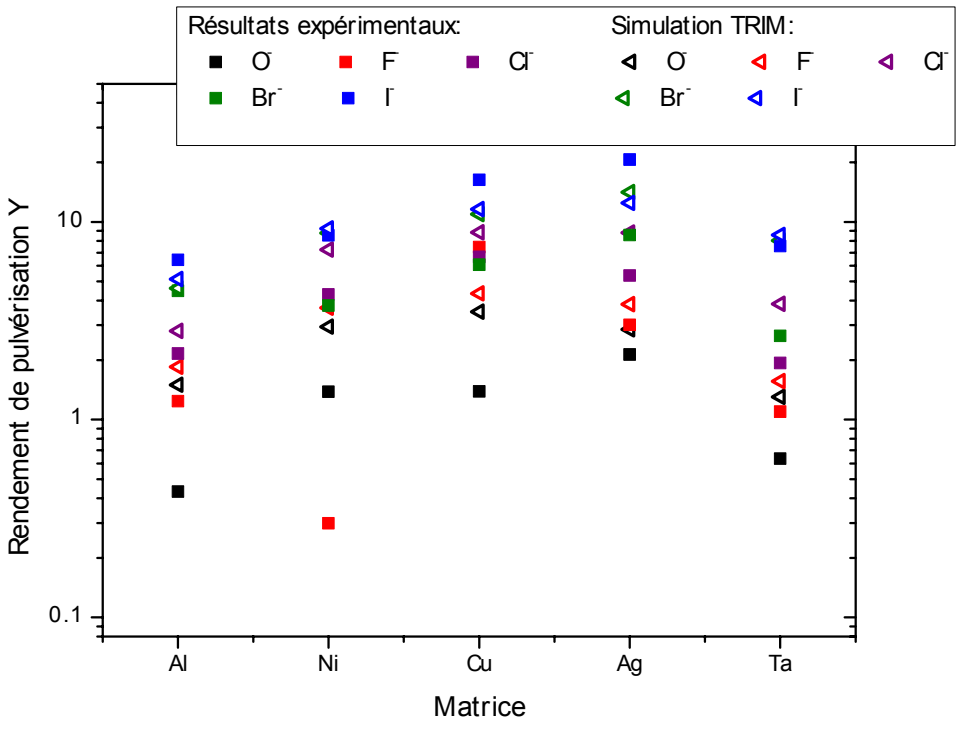


Figure 5.7. : Comparaison du rendement de pulvérisation des matrices métalliques mesuré par SIMS et déterminé par simulation TRIM.

Les rendements de pulvérisation mesurés par bombardement F^-, Cl^-, Br^- et I^- de la surface Al sont en accord avec les valeurs obtenues par simulation. Bien que les halogènes soient implantés dans la surface Al, l'effet sur le rendement de pulvérisation n'est pas si important. Le rendement de pulvérisation sous bombardement O^- est inférieur d'un facteur 4 par rapport au résultat obtenu par la simulation. Ceci s'explique par une surface oxydée de l'aluminium qui n'est pas considérée pendant les simulations.

Aucun accord n'a été trouvé entre les résultats expérimentaux et les simulations des rendements de pulvérisation pour Ni et Cu. Dans le cas du Ni, l'écart entre la valeur expérimentale et la valeur simulée pour le bombardement F^- est de un ordre de grandeur. Cet écart s'explique par la grande réactivité du fluor et la formation d'une couche superficielle fluorée.

Suite à la surface inerte de l'argent, la formation d'une couche superficielle comme dans le cas du Ni et du Cu est peu probable. Sous les bombardements F^- et O^- les rendements de pulvérisation expérimentaux sont presque identiques à ceux déterminés par simulations.

Un bon accord entre le résultat expérimental et la simulation a été déterminé pour le bombardement F^- de la surface Ta, tandis que pour des ions primaires de masses plus élevées, l'écart devient de plus en plus grand.

5.6. Concentration des ions primaires implantés

5.6.1. Approximation basée sur le rendement de pulvérisation

Pendant le bombardement d'un échantillon, un certain nombre d'ions incidents est implanté dans la surface. La concentration des ions implantés augmente jusqu'à ce que l'état d'équilibre soit atteint. A l'état d'équilibre, le nombre d'ions implantés équivaut au nombre d'ions primaires repulvérisés (voir chapitre 1.5.3). Une approximation de la concentration C des ions primaires implantés peut par la suite être calculée sur base du rendement de pulvérisation suivant la formule [43,175, 181, 182] :

$$C = \frac{1}{1+Y} \tag{5.4}$$

Ce modèle de rétention fait abstraction des ions rétro-diffusés et désorbés et considère donc que chaque ion incident est implanté dans l'échantillon, ce qui fait que la concentration est surestimée.

La concentration des ions primaires implantés dans les différentes matrices a été calculée en considérant les rendements de pulvérisation déterminés expérimentalement et par simulations TRIM (Figure 5.8).

Comme le rendement de pulvérisation déterminé par simulations TRIM est plus élevé que les valeurs expérimentales, la concentration des ions implantés obtenue par TRIM est plus faible que les valeurs expérimentales.

En ce qui concerne les semi-conducteurs, une oxydation de la surface sous bombardement O^- est fortement probable. Ceci n'est pas considéré pendant les simulations TRIM, ce qui explique la différence entre les concentrations déterminées expérimentalement et par simulation.

En raison des processus de décapage des surfaces semi-conductrices sous bombardement F^-, Cl^-, Br^- et I^-, les concentrations superficielles en halogène vont être plus faibles que celles prédites par le modèle de rétention basique basé sur les rendements de pulvérisation expérimentaux ou simulés (cf. :chapitre 5.6.2. , Tableau 5.2).

Le comportement de l'aluminium et du tantale sous les différents bombardements ioniques est similaire. Une couche de passivation des surfaces en présence d'oxygène se forme déjà à l'air. Une concentration de saturation des surfaces Al et Ta de 60% s'établit. Cette valeur est en bon accord avec les résultats expérimentaux donnés dans la Figure 1.8.

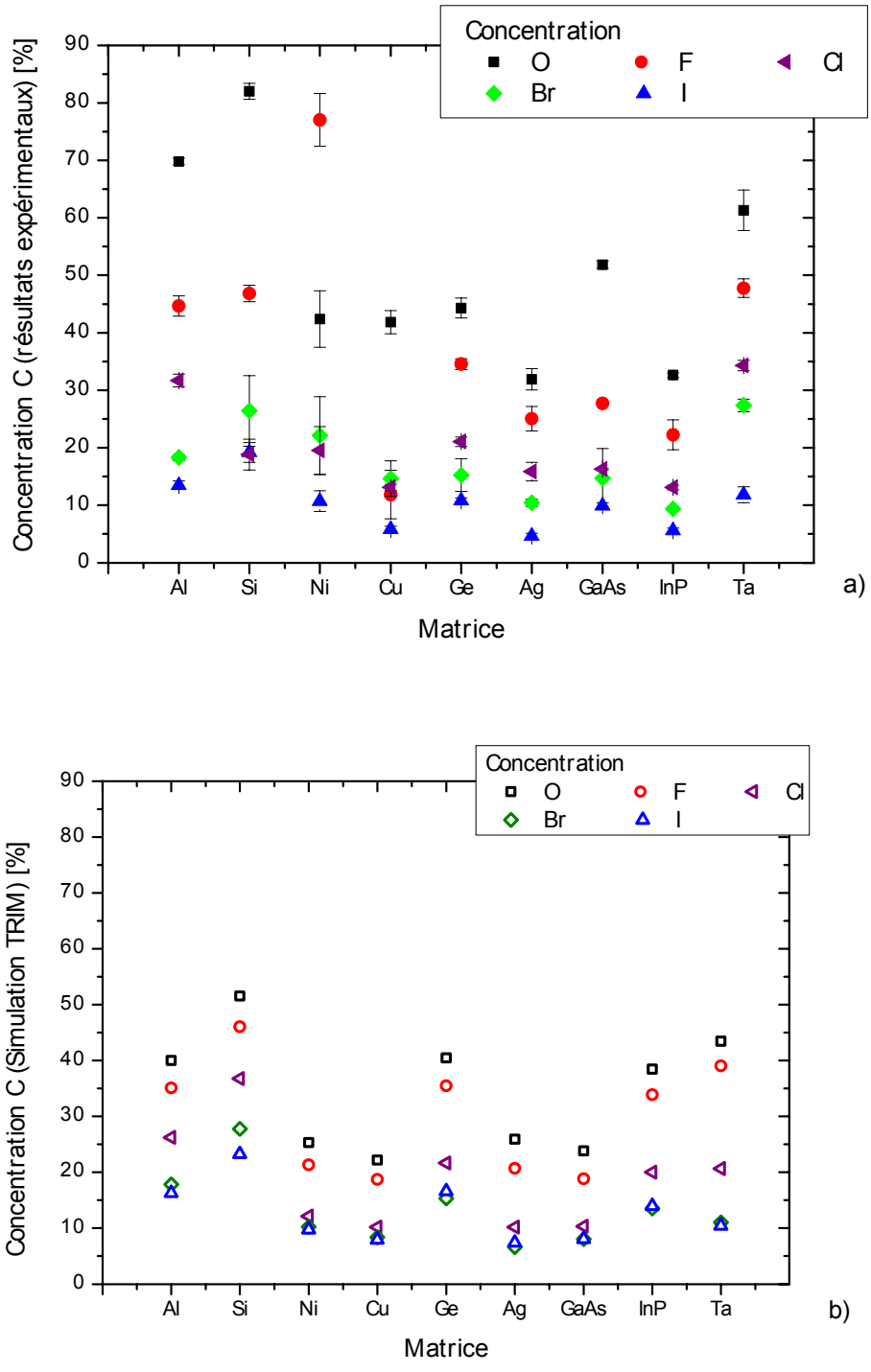


Figure 5.8. : Concentration des ions primaires implantés dans les différentes matrices a) résultats expérimentaux, b) simulation TRIM.

Une couche superficielle stable contenant des halogènes est possible pour l'aluminium et le tantale. Les concentrations de saturation des surfaces de 75% et 83% seront obtenues par la formation d'une couche AlX_3

respectivement TaX_5 (X= F, Cl, Br, I). Les valeurs données dans la figure 1.8 sont largement inférieures à cette concentration de saturation.

Tandis qu'une concentration de saturation en oxygène de 60% à la surface Ni serait obtenue par une couche Ni_2O_3 la concentration en oxygène déterminée expérimentalement est de seulement ~42%. Ainsi, une oxydation non complète de la surface par la formation d'une couche NiO est supposée [183]. En présence des halogènes, des liaisons stables NiX_2 (X=F, Cl, Br et I) se forment à la surface du Ni [184]. Par ce fait, la concentration maximale en atomes halogénures serait de 66%. A moins qu'un dépôt en fluor pur s'ajoute à une surface saturée, la concentration calculée à partir du rendement de pulvérisation expérimental pour le fluor (~77%) est surestimée. Suite à des réactions superficielles similaires pour les halogènes, les concentrations des halogènes implantés devraient être plus ou moins similaires. Par contre, il a été constaté que les concentrations du chlore (~20%), du brome (~22%) et de l'iode (~11%) sont largement inférieures à celle du fluor. Il est supposé que des adhésions plus faibles du Cl, Br et I sont responsables pour la faible concentration.

Pareil que pour le nickel l'existence d'une couche superficielle stable de CuO pour la matrice Cu est possible. Ainsi s'explique la concentration identique de l'oxygène à la surface Ni et Cu. Vu la concentration identique de ~13% en fluor, chlore et brome à la surface Cu, on peut conclure à des processus superficiels identiques pour ces éléments. Par contre, la concentration calculée dévie fortement de la concentration de saturation de 66% atteinte pour une surface CuX_2 (X=F, Cl et Br). En plus, il faut noter que suite à la formation d'une couche CuI possible, la concentration en iode est inférieure à celle mesurée pour les autres halogènes, tout en accord avec une concentration de saturation plus faible de 50% pour l'iode.

Contrairement aux autres matrices, les concentrations de l'oxygène et des halogènes à la surface Ag sont faibles. En raison de l'inertie chimique de l'Ag, les concentrations superficielles de la figure 1.8 sont surestimées (cf. : chapitre 5.6.2. , Tableau 5.2).

5.6.2. Détermination par Spectroscopie d'Electrons Auger (AES)

Une détermination plus exacte de la concentration surfacique C des espèces implantées pendant le bombardement à ions O^- et F^- des matrices Si, Ge, Ag, GaAs et InP a été réalisée par spectroscopie Auger (AES) des fonds de cratère. Les analyses ont été réalisées avec un courant d'électrons de 4 nA à une énergie de 10 keV. Un angle d'incidence de 30° et un angle de collection de –30° des électrons Auger, référencés par rapport à la normale à la surface, ont été ajustés. La résolution latérale était inférieure à 100nm. Les résultats sont montrés dans le Tableau 5.2.

Tableau 5.2. : Concentration superficielle de l'oxygène et du fluor pour les différentes matrices semi-conductrices et pour l'argent : mesures par spectroscopie Auger et détermination par le modèle de rétention basique de l'équation 5.4 en utilisant le rendement de pulvérisation Y mesuré expérimentalement

	Concentration en oxygène C_O [%]		Concentration en fluor C_F [%]	
Matrice	AES	Modèle de rétention (basé sur Y expérimental)	AES	Modèle de rétention (basé sur Y expérimental)
Si	66	80	4	48
Ge		40	4	34
GaAs		51	10	27
InP	38	33	4	22
Ag	2	32	<1	25

5.6.3. Comparaison et discussion

En ce qui concerne les échantillons semi-conducteurs, un bon accord entre la concentration oxygène déterminée par AES et par le modèle de rétention de l'équation 5.4 a été trouvé pour les échantillons InP et Si. Par contre, une grande différence de la concentration du fluor déterminée par AES et par l'équation 5.4 a été mesurée pour les matrices semi-conductrices considérées. Un processus de décapage chimique de la surface des semi-

conducteurs par le faisceau F^- est supposé contribuer aux effets purement balistiques de la pulvérisation. Des espèces volatiles sont formées [185]. Suite à ces effets de décapage, les ions primaires ne sont pas tous implantés dans la surface de l'échantillon, contrairement à ce qui est supposé par le modèle de rétention.

En ce qui concerne l'argent, la concentration du fluor et de l'oxygène mesurée par AES est largement inférieure à la concentration calculée par l'équation 5.4. La surface Ag étant chimiquement inerte, un décapage de la surface Ag est improbable. La faible concentration en oxygène et en fluor est plutôt expliquée par une désorption des atomes oxygène et fluor de la surface [186, 187].

Aucune mesure AES n'a été réalisée pour déterminer la concentration surfacique en Cl, Br et I. Comme les propriétés chimiques de ces éléments sont similaires à celles du fluor, les effets de surface induits par ces éléments vont être similaires à ceux constatés pour le fluor.

5.7. Rendement utile

5.7.1. Résultats expérimentaux

Le rendement utile des différents éléments pulvérisés des matrices semi-conductrices et métalliques a été déterminé pour les bombardements O^-, F^-, Cl^-, Br^- et I^- (Figure 5.9).

En considérant le modèle d'ionisation par effet tunnel électronique, une représentation graphique du rendement utile en fonction de la différence entre le potentiel d'ionisation et le travail de sortie a été choisie.

Suivant les processus à la surface pendant le bombardement avec les halogènes, les échantillons analysés peuvent être répartis en trois groupes : le groupe des semi-conducteurs InP, GaAs, Ge et Si, le groupe des métaux Al et Ta et le groupe des métaux Ni, Cu et Ag.

Les semi-conducteurs InP, GaAs, Ge et Si :

Pour ce qui est du bombardement O^-, une oxydation de la surface des semi-conducteurs a été vérifiée par AES (c.f. : chapitre 5.6.2.), ce qui résulte en une modification de l'état chimique de la surface. Ceci implique une augmentation du travail de sortie et ainsi une différence entre le potentiel d'ionisation I et le travail de sortie qui diminue. Il en résulte une augmentation de la probabilité d'ionisation.

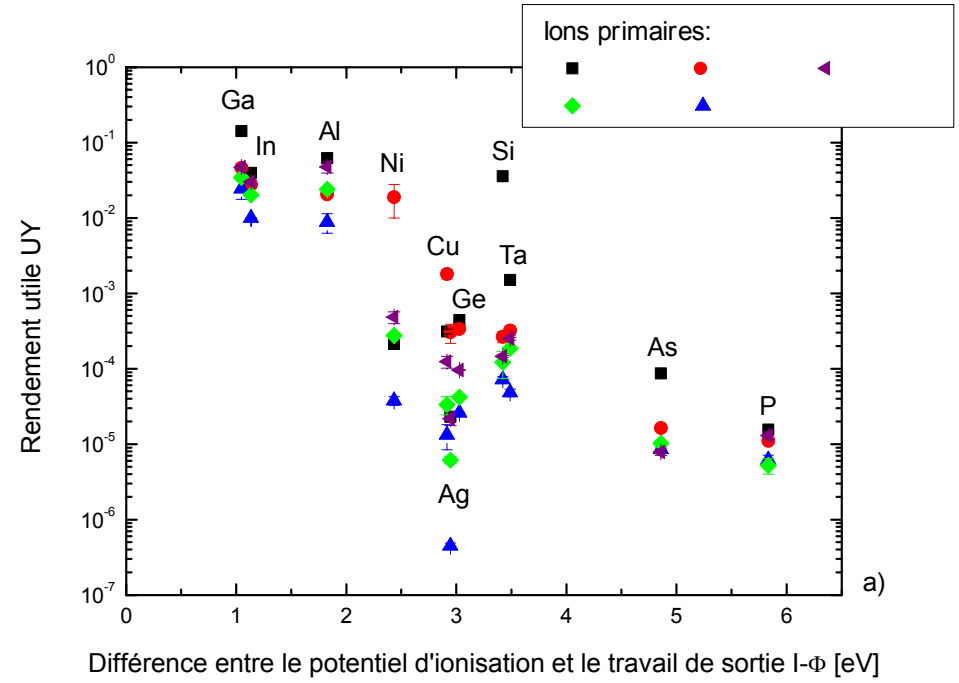
D'autre part, seulement une concentration superficielle faible en fluor a été détectée suite aux processus de décapage induits par le bombardement halogène. Ainsi le travail de sortie est presque identique à celui d'une surface vierge. Tout en accord avec le fait que la concentration superficielle est faible, les rendements utiles mesurés pour les différents bombardements halogènes sont très proches. Ainsi des valeurs entre $2{,}4 \cdot 10^{-2}$ pour le bombardement I^- et $4{,}6 \cdot 10^{-2}$ pour le bombardement F^- ont été mesurées. Le rendement utile du Ga sous bombardement O^- est cependant supérieur d'un ordre de grandeur ($1{,}4 \cdot 10^{-1}$).

Pareil que pour le Ga, le rendement utile pour l'As sous bombardement O^- ($8{,}6 \cdot 10^{-5}$) est au-dessus de celui sous bombardement F^- ($1{,}6 \cdot 10^{-5}$). Une valeur minimale du rendement utile a été trouvée pour le bombardement I^- ($8{,}6 \cdot 10^{-6}$) qui est d'un ordre de grandeur en dessous de celui trouvé pour le bombardement O^-.

Le rendement utile de l'indium et du phosphore ne change que faiblement en fonction des différents bombardements ioniques. Ainsi des valeurs presque identiques de l'indium ont été mesurées sous bombardement O^- ($3{,}9 \cdot 10^{-2}$) respectivement F^- ($2{,}7 \cdot 10^{-2}$). La valeur minimale de $1 \cdot 10^{-2}$ a été mesurée sous bombardement I^-. Un rendement utile du phosphore de ~$1{,}3 \cdot 10^{-5}$ a été mesuré sous bombardement O^-, F^- et Cl^-. Sous bombardement Br^- (~$5{,}9 \cdot 10^{-6}$) et I^- (~$6{,}2 \cdot 10^{-6}$) il était légèrement inférieur.

Des différences plus élevées ont été mesurées pour le Ge. Tandis que des rendements utiles presque identiques de $4{,}4 \cdot 10^{-4}$ et $3{,}4 \cdot 10^{-4}$ ont été mesurés sous bombardement O^- respectivement F^-, ceux-ci diminuent jusqu'à une valeur de $9{,}6 \cdot 10^{-5}$ et $4{,}5 \cdot 10^{-5}$ sous bombardement Cl^- et Br^- pour atteindre finalement un minimum de $2{,}6 \cdot 10^{-5}$ sous bombardement I^-. Une faible

différence entre le rendement utile obtenu par bombardement O^- respectivement F_2^+ et CF_3^+ a aussi été trouvée dans la littérature [188 - 190].



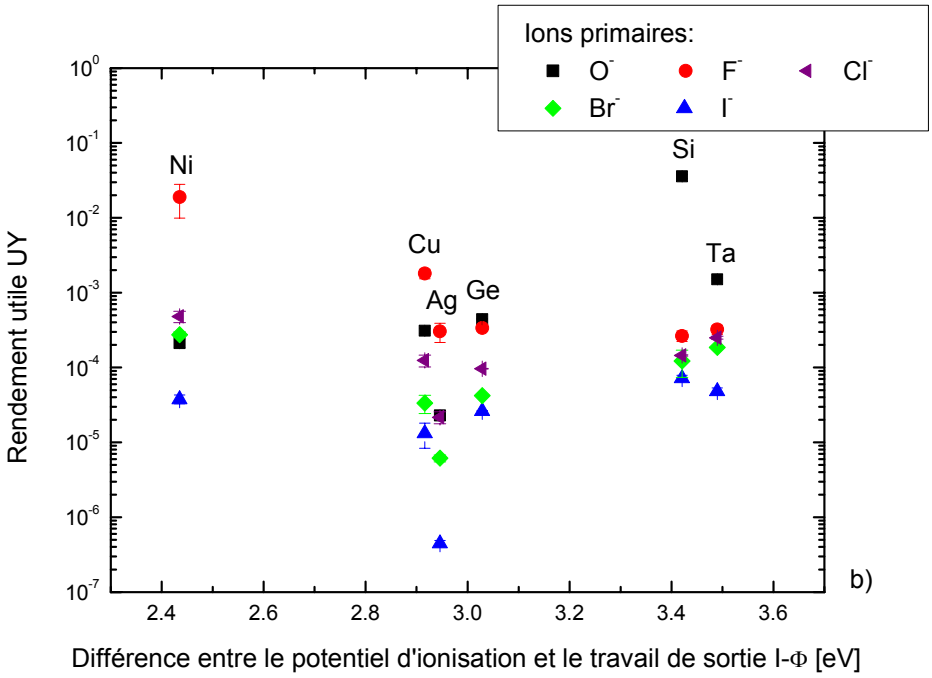


Figure 5.9. : Rendement utile des différents éléments en fonction de I-Φ a) vue globale, b) agrandissement de la zone 2,3 < I-Φ < 3,7

Il est supposé que suite à un coefficient de désorption élevé de l'oxygène à la surface, l'état chimique de celle-ci ne varie que faiblement pendant le bombardement O^- et en conséquence, le travail de sortie est seulement peu affecté. D'autre part, malgré la concentration superficielle faible des halogènes, une différence d'un ordre de grandeur pouvait être constatée entre le bombardement F^- et I^-. En supposant que la concentration des différents halogènes est constante à la surface, la différence pouvait être expliquée par la baisse de l'électonégativité des halogènes suivant leur ordre dans le tableau périodique. Ainsi l'ordre des différents rendements utiles mesurés correspond à l'ordre de l'électronégativité.

L'influence de la concentration superficielle des ions primaires implantés est clairement visible dans le cas du Si. Suite à la concentration superficielle élevée en oxygène et ainsi à la variation induite de l'état chimique de la surface, le rendement utile sous bombardement O^- ($\sim 3{,}5 \cdot 10^{-2}$) est de deux ordres de grandeurs plus élevé que sous bombardement F^- ($2{,}6 \cdot 10^{-4}$) tout en accord avec les résultats trouvés par W. Reuter et J.G. Clabes [190]. Les mêmes auteurs ont mesuré une diminution du rendement utile de Si d'un ordre de grandeur sous bombardement CF_3^+ [189]. A cause d'une concentration superficielle faible des halogènes, les rendements utiles sous bombardement F^-, Cl^- ($1{,}4 \cdot 10^{-4}$), Br^- ($1{,}2 \cdot 10^{-4}$) et I^- ($7.2 \cdot 10^{-5}$) sont presque identiques. Suite à la formation d'une couche SiO_2 dans laquelle les électrons sont fortement localisés, une description du processus d'ionisation plus adéquate est donnée par le modèle de rupture de liaisons.

En récapitulant, la concentration des halogènes aux surfaces des semi-conducteurs est faible. Le travail de sortie ne change pas beaucoup pendant le bombardement avec des halogènes. Il en résulte un rendement utile plus faible sous bombardement halogène que sous bombardement O^-, pour lequel une concentration plus élevée en oxygène a été mesurée à la surface.

Al, Ta :

L'aluminium étant un élément électropositif, la probabilité d'ionisation sous bombardement O^- est élevée. Ainsi, il en résulte un rendement utile de $6{,}2 \cdot 10^{-2}$. Sous bombardement Cl^- un rendement presque identique de $4{,}7 \cdot 10^{-2}$ a été mesuré tandis qu'il diminue sous bombardement F^- ($2 \cdot 10^{-2}$) respectivement Br^-

($2{,}4 \cdot 10^{-2}$) pour atteindre finalement sa valeur minimale sous bombardement I^- ($1 \cdot 10^{-2}$). Finalement, aucune amélioration du rendement utile n'a été obtenue par le bombardement halogénure par rapport à celui de l'oxygène. D'après les résultats du chapitre 5.6.1. , une saturation de la surface par des ions primaires est seulement obtenue sous bombardement O^-. La concentration superficielle des halogènes est inférieure à celle de l'oxygène. Une augmentation du rendement utile par bombardement halogénure est peut être possible par une augmentation en concentration superficielle de ces atomes.
Le rendement utile du Ta mesuré par bombardement oxygène ($1.5 \cdot 10^{-3}$) est supérieur de presque un ordre de grandeur à ceux sous bombardement F^-, Cl^- et Br^- qui sont entre $3{,}2 \cdot 10^{-4}$ et $1{,}8 \cdot 10^{-4}$. Le rendement utile de $4{,}8 \cdot 10^{-5}$ sous bombardement I^- est un peu plus faible. La même baisse du rendement utile sous bombardement CF_3^+ comparée au bombardement O^- a été mesurée par W. Reuter [188]. Selon le chapitre 5.6.1, une saturation de la surface est seulement possible sous bombardement O^-.
Notons finalement que des liaisons fortes entre les atomes de la matrice et les ions incidents sont possibles, ce qui induirait une localisation des électrons. Dans ce cas, le modèle à effet tunnel électronique n'est plus adapté pour expliquer les processus d'ionisation.

Ni, Cu, Ag :

Une amélioration du rendement utile des éléments Ni, Cu et Ag sous bombardement F^- par rapport au bombardement O^- a été constatée. Ainsi un rendement utile maximal du Ni de $1{,}9 \cdot 10^{-2}$ sous bombardement F^- a été mesuré. Celui-ci est supérieur de deux ordres de grandeurs à celui sous bombardement O^- ($2{,}1 \cdot 10^{-4}$) ce qui est en accord avec les valeurs trouvées sous bombardement CF_3^+ dans la littérature [188]. Les mêmes auteurs ont trouvé une augmentation du rendement utile d'un facteur 25 en utilisant un bombardement F_2^+ [190]. Même sous bombardement Cl^- ($4{,}8 \cdot 10^{-4}$) le rendement utile est supérieur à celui mesuré sous bombardement O^-, alors que les résultats avec Br^- ($\sim 2{,}7 \cdot 10^{-2}$) sont du même ordre que ceux avec O^-.

Seulement pour le bombardement I^- ($3{,}7 \cdot 10^{-3}$) le rendement utile est inférieur d'un ordre de grandeur à celui sous bombardement O^-.
Pour le Cu, le rendement utile mesuré par bombardement F^- ($1.8 \cdot 10^{-2}$) est supérieur d'un facteur 6 par rapport au bombardement O^- ($3.1 \cdot 10^{-3}$). Une augmentation d'un facteur 7,9 et 17 par bombardement F_2^+ respectivement CF_3^+ a été trouvée dans la littérature [188 - 190]. Les rendements utiles mesurés sous bombardement Cl^- ($1{,}2 \cdot 10^{-4}$), Br^- ($3{,}3 \cdot 10^{-5}$) et I^- ($1{,}3 \cdot 10^{-5}$) sont inférieurs à celui mesuré pour O^-. Il en résulte une différence de trois ordres de grandeurs entre les valeurs obtenues sous F^- et I^-.
Tandis que pour le nickel, une concentration superficielle en fluor plus élevée par rapport à la concentration en oxygène a été déterminée par le modèle de rétention basique, ceci n'était pas le cas pour le cuivre.

Malgré une concentration superficielle faible en oxygène et en fluor, mesurée par AES (c.f. :5.6.2.), le rendement utile de l'argent sous bombardement F^- ($3{,}1 \cdot 10^{-4}$) est supérieur de plus d'un ordre de grandeur par rapport à ceux mesurés sous bombardement O^- ($2{,}3 \cdot 10^{-5}$) et Cl^- ($2{,}2 \cdot 10^{-5}$). Ceci est en accord avec les résultats mesurés pour le bombardement F_2^+ par W. Reuter [188]. Les rendements utiles pour Br^- ($6{,}1 \cdot 10^{-6}$) et I^- ($2{,}2 \cdot 10^{-7}$) sont inférieurs au rendement utile mesuré pour O^-.
Pour les trois échantillons, une augmentation des rendements utiles selon l'électronégativité des halogènes a été mesurée. L'utilisation des ions primaires contenant du fluor favorise la probabilité d'ionisation des éléments qui forment seulement des liaisons faibles avec l'oxygène [190, 191, 192]. Dans ce contexte des liaisons fortes entre les atomes des échantillons et les halogènes sont formées. En conséquence, une localisation des électrons à la surface en résulte. Ainsi, la probabilité d'ionisation est plutôt expliquée par le modèle de rupture de liaisons.

5.7.2. Validité du modèle d'ionisation à effet tunnel électronique

La corrélation entre le comportement des rendements utiles déterminés expérimentalement et le modèle à effet tunnel électronique a été vérifiée pour les différents types de bombardement primaire utilisés. Figure 5.10 montre cette comparaison pour O^- et F^-.

La valeur du travail de sortie utilisée pour la Figure 1.11 est celle de la matrice vierge, i.e. avant implantation des ions primaires. Comme discuté, le travail de sortie varie suite à cette implantation d'espèces réactives, mais la valeur $\Delta\Phi$ de cette variation n'est pas connue respectivement n'a pas pu être mesurée expérimentalement. Cette variation du travail de sortie entraîne un décalage des points de mesures par rapport à l'axe I-Φ.

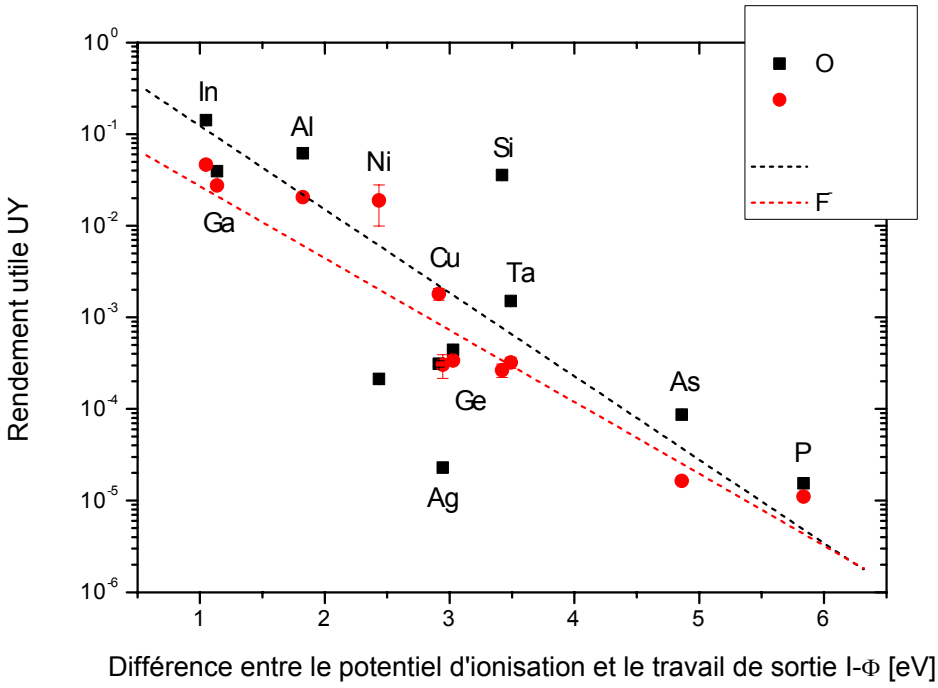


Figure 5.10. : Corrélation entre les rendements utiles déterminés expérimentalement et le modèle à effet tunnel électronique pour les bombardements ioniques O^- et F^-

Une décroissance exponentielle de la probabilité d'ionisation β^+ en fonction de la différence I-Φ est prédite par la théorie :

$$\beta^+ \approx \exp\left(-\frac{I-\Phi}{\varepsilon_p}\right) \text{ si } \Phi < I \qquad (5.5)$$

Cette tendance exponentielle est confirmée par les résultats expérimentaux obtenus sous bombardement O^- et F^- (Figure 5.10).

Pour le bombardement O^-, seuls les rendements utiles de Ni, Ag et Si dévient de la tendance exponentielle. La formation de liaisons faibles entre l'oxygène et le nickel respectivement l'argent est connue. Malgré la faiblesse de ces liaisons ioniques, une localisation des électrons en résulte. La probabilité d'ionisation, décrite par le modèle de rupture de liaisons, est faible. D'autre part, suite à une concentration faible en oxygène à la surface Ag, celle-ci n'est pas complètement couverte en oxygène. Une délocalisation des électrons autour de la zone d'impact est possible. Ainsi, le processus d'ionisation peut aussi être expliqué par le modèle à effet tunnel électronique. En raison de la faible concentration, la variation du travail de sortie induite par l'oxygène implanté va être minime.

Pour le silicium, le rendement utile est supérieur au fit exponentiel. De même que pour l'argent et le nickel, des liaisons ioniques entre le silicium et l'oxygène se forment. En plus, une concentration de saturation de 66% en oxygène est obtenue. Par ces faits, et en considérant le modèle de rupture de liaison, des conditions favorables en terme de la probabilité d'ionisation et du rendement utile sont créées.

Pour les autres éléments, les rendements utiles mesurés sous bombardement O^- sont en accord avec la théorie d'ionisation prédite par le modèle à effet tunnel électronique.

Selon les mesures de la concentration superficielle en fluor, les surfaces semi-conductrices ainsi que celles de l'aluminium et de l'argent ne sont pas complètement couvertes par le fluor. Une délocalisation des électrons par rapport à la zone d'impact est possible. A cause de ces conditions, les

processus d'ionisation des éléments semi-conducteurs ainsi que des éléments Al et Ta sous bombardement F^- peuvent être décrits par le modèle à effet tunnel électronique. Suite à une concentration plus faible en fluor, comparée à celle en oxygène, la variation du travail de sortie n'est pas si prononcée, même si le fluor est plus électronégatif que l'oxygène. En conséquence, le rendement utile sous bombardement F^- est inférieur au rendement utile sous bombardement O^-.
Ceci n'est pas le cas pour le nickel, le cuivre et l'argent pour lesquelles des liaisons fortes entre le fluor et l'élément de la matrice correspondante existent. Compte tenu de ce fait, le processus d'ionisation serait plutôt expliqué par le modèle de rupture de liaisons. Par l'électronégativité plus forte du fluor par rapport aux autres éléments du tableau périodique une augmentation de la probabilité d'obtenir des ions positifs Ni^+, Cu^+ et Ag^+ et des ions négatifs F^- est atteinte pendant le processus de la rupture de liaison. Ainsi, la différence du rendement utile du nickel par rapport au fit exponentiel est expliquée.

D'autre part, suite à une faible concentration superficielle en fluor déterminée pour le Cu et l'Ag, la surface n'est pas couverte complètement. Même s'il existe des endroits où les électrons sont localisés par des liaisons ioniques, il est supposé qu'une délocalisation des électrons soit possible dans la région autour de la zone d'impact. Ainsi les processus d'ionisation pour le cuivre et l'argent peuvent également être expliqués par le modèle à effet tunnel électronique.

La comparaison entre le modèle à effet tunnel électronique et les résultats expérimentaux pour le bombardement F^-, Cl^-, Br^- et I^- est faite dans Figure 5.11.

Vu le comportement chimique similaire des halogènes, les explications données pour décrire le rendement utile mesuré sous le bombardement F^- sont aussi valables pour les bombardements Cl^-, Br^- et I^-. Ainsi, une décroissance du rendement utile en fonction de la différence $I\text{-}\Phi$ est aussi observable sous les bombardements Cl^-, Br^- et I^-.

La concentration en espèces implantées et l'électronégativité diminuent avec la masse des ions halogènes incidents. En conséquence, la variation du

travail de sortie, après implantation des ions incidents, est moins prononcée pour les halogènes lourds (I) que pour les légers (F). Ainsi des conditions moins favorables au niveau de la probabilité d'ionisation en résultent pour les halogènes lourds. Ceci se traduit par une diminution du rendement utile avec la masse des halogènes incidents.

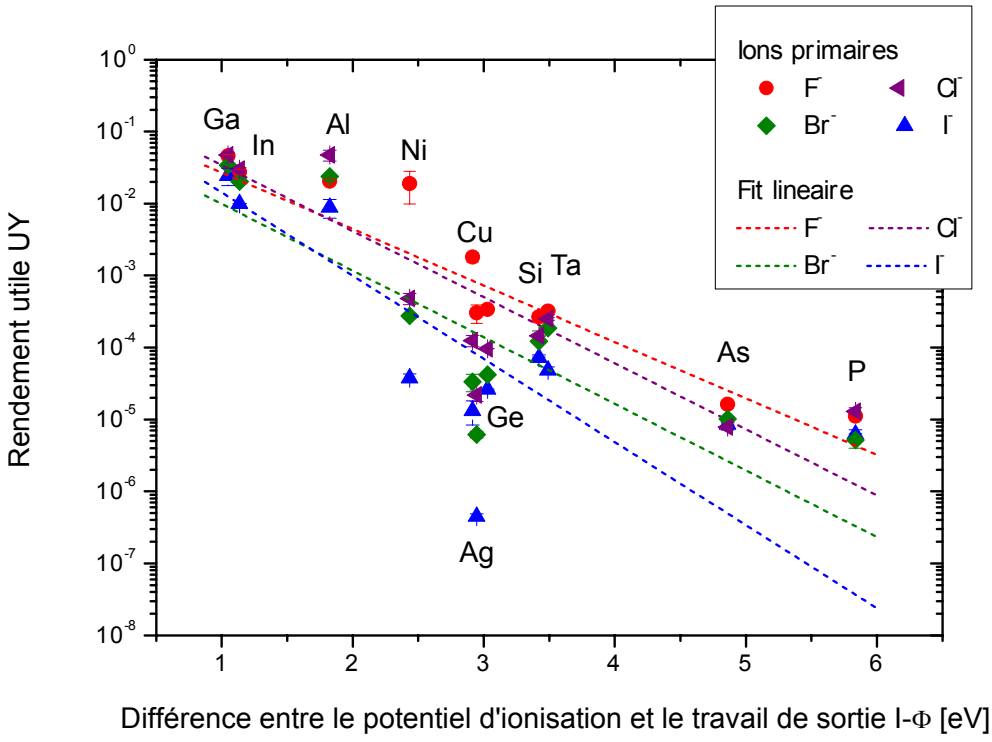


Figure 5.11. : Corrélation entre les rendements utiles déterminés expérimentalement et le modèle à effet tunnel électronique pour les bombardements ioniques F^-, Cl^-, Br^- et I^-.

Suite à des concentrations faibles à la surface des semi-conducteurs, ces surfaces restent plus ou moins vierges pendant les bombardements halogènes. Ainsi, le processus d'ionisation décrit par le modèle à effet tunnel électronique reste valable sous bombardements Cl^-, Br^- et I^-.

La concentration Cl, Br et I à la surface Al et Ta étant inférieure à celle du fluor, une saturation de ces surfaces n'est pas atteinte. Une délocalisation des électrons à la surface est possible et ainsi le processus d'ionisation peut être

expliqué par le modèle à effet tunnel électronique, tout en accord avec les résultats des rendements utiles.

Dans le cas du nickel, du cuivre et de l'argent, il faut considérer l'aspect de la faible concentration superficielle des halogènes en même temps que la formation des liaisons fortes entre les halogènes et les éléments de la matrice correspondante pour décrire le processus d'ionisation correctement.

Si le processus d'ionisation est décrit par le modèle de rupture de liaison, suite à des liaisons fortes, il faut considérer le potentiel d'ionisation des atomes de la matrice et l'affinité électronique des ions incidents. Comme l'affinité électronique des halogènes diminue du fluor à l'iode, la probabilité d'ionisation diminue dans le même ordre. Ainsi le transfert de charges pendant le processus de la rupture de liaison est moins probable pour l'iode que pour le fluor. Dans ce contexte une diminution du rendement utile des éléments Ni, Cu et Ag, qui forment des liaisons fortes avec les halogènes, peut être observée.

Si le processus d'ionisation est décrit par le modèle à effet tunnel électronique, ce qui est justifié suite à la faible concentration superficielle en halogènes, la variation du travail de sortie est moins prononcée pour les halogènes lourds comme l'iode que pour les légers comme le fluor, pour lequel la concentration et l'électonégativité atteignent leurs maximums. Ainsi une diminution du rendement utile en fonction de la masse des halogènes incidents en résulte.

5.8. Effet de matrice

Dans une première expérience, l'effet de matrice a été étudié en déterminant le rendement utile de Cu implanté dans des matrices semi-conductrices AsGaAl, Si et InGaAsP. Les rendements utiles obtenus sont comparés au rendement utile de Cu mesuré pour une matrice métallique de Cu pur (Figure 5.12).

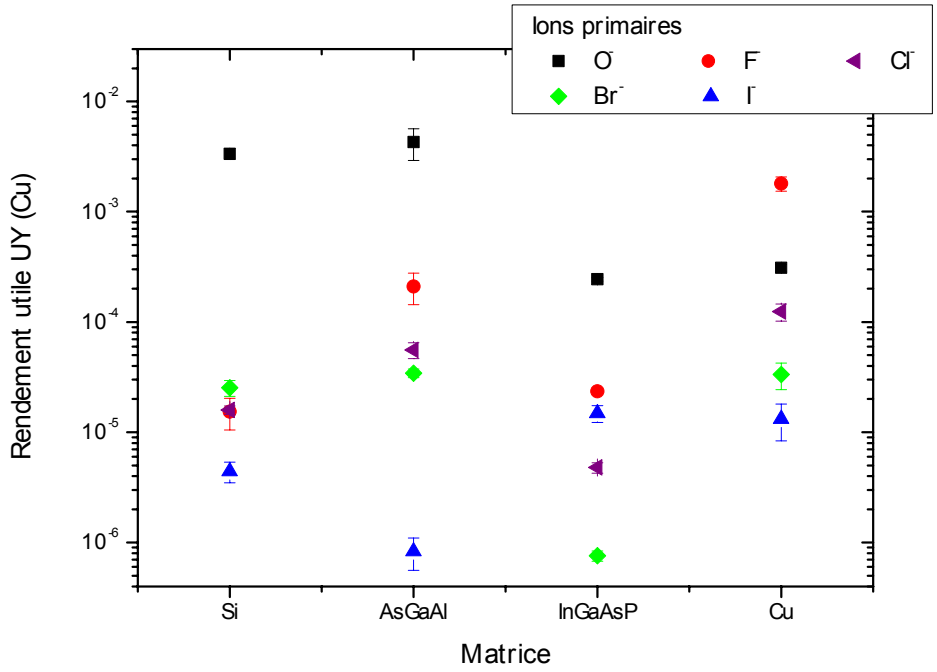


Figure 5.12. : Rendement utile de Cu pulvérisé de différentes matrices semi-conductrices et de Cu métallique. Les matrices des semi-conducteurs sont classées selon leur masse atomique totale.

L'effet de matrice est dû à une variation de la probabilité d'ionisation d'un même élément en fonction de la matrice considérée.

Suite aux liaisons fortes entre l'oxygène et le silicium et suite à une surface Si oxydée, un rendement utile élevé du Cu ($4{,}2 \cdot 10^{-3}$) implanté dans la matrice Si a été mesuré. Pour décrire le processus d'ionisation du cuivre, il faut considérer d'une part l'oxydation élevée de la surface Si et ainsi les liaisons fortes entre le Si et l'oxygène et d'autre part les liaisons faibles entre le Cu et l'oxygène. Par ce dernier point, le processus d'ionisation du Cu est décrit par le modèle à effet tunnel électronique. La concentration élevée en oxygène à la surface Si implique une variation forte du travail de sortie de la surface. Par ce fait la probabilité d'ionisation augmente.

Un rendement utile similaire du Cu a été mesuré pour le bombardement O^- de la matrice AsGaAl. Par contre, un rendement utile plus faible du Cu ($2{,}4 \cdot 10^{-4}$) a été mesuré pour la matrice InGaAsP.

La différence entre le potentiel d'ionisation et le travail de sortie pour la matrice Si est plus grande que pour la matrice Cu, mais la concentration superficielle en oxygène plus élevée pour la surface de la matrice Si implique une variation plus prononcée du travail de sortie. Ainsi la probabilité d'ionisation du Cu implanté dans la matrice Si est plus élevée que celle du Cu pur.

En ce qui concerne les mesures réalisées par le bombardement halogène de la surface Si, un rendement utile similaire de $1,6 \cdot 10^{-5}$ a été mesuré pour le bombardement F^- et Cl^-. Tandis que le rendement utile mesuré pour le bombardement Br^- ($2,5 \cdot 10^{-5}$) était un peu plus élevé, une baisse d'un ordre de grandeur a été remarquée pour le rendement utile sous bombardement I^- ($4,4 \cdot 10^{-6}$).

Le rendement utile Cu mesuré par le bombardement Br^- de la matrice Si était équivalent à celui obtenu pour la matrice AsGaAl pour le même bombardement. Par contre, les rendements utiles pour le bombardement F^- ($2,1 \cdot 10^{-4}$) et Cl^- ($8,3 \cdot 10^{-5}$) étaient supérieurs. Pour cette matrice, une différence de plus que deux ordres de grandeurs existe entre le rendement utile mesuré sous bombardement F^- et I^- ($8,3 \cdot 10^{-7}$).

Pour la matrice InGaAsP le rendement utile Cu sous bombardement F^- est identique à celui mesuré pour la matrice Si. Un rendement utile Cu élevé a été mesuré pour le bombardement I^- ($1,5 \cdot 10^{-5}$) en comparaison à ceux mesurés pour le bombardement Cl^- ($4,8 \cdot 10^{-6}$) et Br^- ($7,6 \cdot 10^{-7}$). Aucune explication exacte n'a été trouvée pour expliquer ce comportement. Il est supposé que par la formation des molécules entre les atomes de la matrice et l'iode qui sont plus liées à la surface que des molécules formées par des autres halogènes, il résulte une augmentation de la concentration superficielle en iode à la surface. Par ce fait, le rendement utile mesuré est pareil à celui mesuré pour la matrice Cu.

Bien que le cuivre forme des liaisons fortes avec les halogènes, la probabilité d'attachement d'un halogène à un atome Cu est diminuée par une concentration faible des halogènes à la surface des semi-conducteurs. Ainsi s'explique le rendement utile faible du cuivre implanté dans des matrices

semi-conductrices. Par la présence de l'aluminium dans la matrice AsGaAl, une concentration superficielle élevée des halogènes est supposée pour cet échantillon. Ainsi, un rendement utile Cu plus élevé mesuré sous bombardement F^-, Cl^- et Br^- est expliqué en comparaison avec le rendement utile Cu mesuré pour les autres matrices semi-conductrices. D'autre part, il n'est pas clair pourquoi le rendement utile Cu est si bas pour le bombardement I^- de la matrice.

Suite à une concentration plus élevée des halogènes à la surface Cu, le rendement utile Cu mesuré pour les différents bombardements ioniques est plus élevé comparé au rendement utile du cuivre implanté dans les différentes matrices semi-conductrices.

Le rendement utile du titane, implanté dans les mêmes matrices que le cuivre, a été mesuré (Figure 5.13).

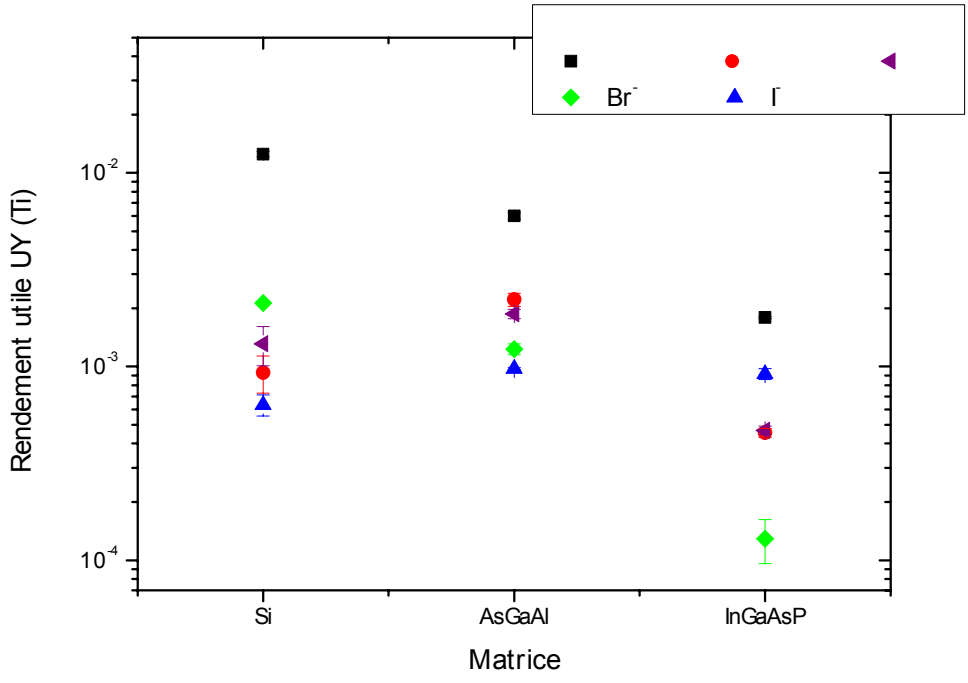


Figure 5.13. : Rendement utile de Ti pulvérisé de différentes matrices semi-conductrices. Les matrices sont classées selon leur masse atomique totale.

Pareil que pour le cas précédent du cuivre, le rendement utile Ti le plus élevé a été mesuré sous bombardement oxygène. Ainsi le maximum du rendement utile a été trouvé pour la matrice Si ($1{,}2 \cdot 10^{-2}$), suivi de AsGaAl ($6 \cdot 10^{-3}$) et InGaAsP ($1{,}8 \cdot 10^{-3}$). Les explications valables pour le cuivre peuvent aussi être appliquées dans le cas du Ti.

Suite à une concentration superficielle en halogène faible, le rendement utile mesuré sous bombardement F^-, Cl^-, Br^- et I^- est inférieur à celui sous bombardement O^-. Des petites déviations ont été trouvées pour la matrice Si, pour laquelle un rendement utile Ti plus élevé sous bombardement Br^- ($2{,}1 \cdot 10^{-3}$) que sous bombardement Cl^- ($1{,}3 \cdot 10^{-3}$) et F^- ($9{,}3 \cdot 10^{-4}$) a été trouvé. Le rendement utile le plus faible a été mesuré sous bombardement I^- ($6{,}3 \cdot 10^{-4}$). D'autre part, la différence entre les rendements utiles mesurés sous F^-, Cl^- et Br^- est seulement minime et ainsi un comportement similaire des processus surfaciques est supposé.

Une faible différence du rendement utile a aussi été mesurée pour la matrice AsGaAl sous bombardements F^- ($2{,}2 \cdot 10^{-3}$), Cl^- ($1{,}8 \cdot 10^{-3}$), Br^- ($1{,}2 \cdot 10^{-3}$) et I^- ($9{,}7 \cdot 10^{-4}$).

Ceci n'est pas le cas pour la matrice InGaAsP pour laquelle le rendement utile sous bombardement I^- ($9{,}1 \cdot 10^{-4}$) était sept fois plus élevé que sous le bombardement Br^- ($1{,}3 \cdot 10^{-4}$) et deux fois plus élevé que sous le bombardement F^- ($4{,}5 \cdot 10^{-4}$) et Cl^- ($4{,}9 \cdot 10^{-4}$).

Selon la littérature, la probabilité d'ionisation du titane pur sous bombardement halogénure est plus élevée que sous bombardement oxygène ce qui a été démontré par bombardement CF_3^+ respectivement O_2^+ [188]. Un processus d'ionisation similaire à celui du Cu est supposé pour le Ti. Ainsi, toutes les explications données pour le cuivre sont aussi valables pour le titane.

Les mêmes expériences ont été effectuées pour un implant de Si dans les matrices AsGaAl, InGaAsP et InGaAs. Une comparaison avec le rendement utile de Si mesuré pour une matrice de Si pur a été effectuée (Figure 5.14).

Le rendement utile Si implanté dans les différentes matrices est le plus élevé sous bombardement O^-. Le rendement utile Si mesuré pour la matrice AsGaAl

($1{,}5 \cdot 10^{-3}$) est plus élevé d'un ordre de grandeur que celui déterminé pour la matrice InGaAsP ($1{,}6 \cdot 10^{-4}$). Le rendement utile mesuré pour la matrice InGaAs ($5{,}3 \cdot 10^{-4}$) est entre les deux autres valeurs. Le rendement utile Si élevé sous bombardement O^- est expliqué d'une part par la concentration superficielle de l'oxygène et d'autre part par les molécules entre le silicium et l'oxygène qui sont stables à la surface des différents semi-conducteurs. Pareil que pour les implants de Cu, le rendement utile Si dans la matrice AsGaAl est plus élevé que celui dans la matrice InGaAsP. Il n'est pas connu si ce fait est lié à une différence du travail de sortie initial des différentes matrices ou si la concentration superficielle en oxygène est plus élevée à la surface AsGaAl.

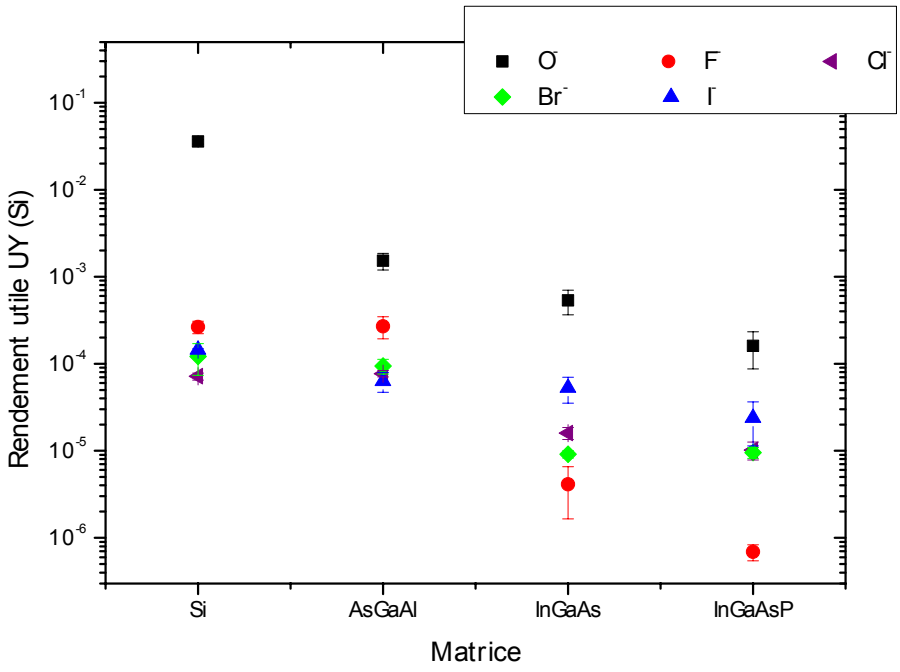


Figure 5.14. : Rendement utile de Si pulvérisé de différentes matrices semi-conductrices et de Si pur. Les matrices sont classées selon la masse atomique totale.

Le rendement utile Si sous bombardement halogène est inférieur à celui sous bombardement O^-. Dans ce contexte, un rendement utile de ($2{,}7 \cdot 10^{-4}$) sous bombardement F^- a été détecté. Les rendements utiles sous bombardements Cl^- ($7{,}7 \cdot 10^{-5}$), Br^- ($9{,}4 \cdot 10^{-5}$) et I^- ($6{,}5 \cdot 10^{-5}$) sont presque identiques.

Pour la matrice InGaAs, le rendement utile sous bombardement I^- ($5{,}3 \cdot 10^{-5}$) est plus élevé que ceux sous bombardements Cl^- ($1{,}6 \cdot 10^{-5}$) respectivement Br^- ($9{,}1 \cdot 10^{-6}$). Le rendement utile sous bombardement F^- ($4{,}1 \cdot 10^{-6}$) est le plus petit.

Le même comportement a été observé pour le rendement utile Si dans la matrice InGaAsP. Sous bombardement I^-, un rendement utile de $2{,}4 \cdot 10^{-5}$ a été mesuré. Le rendement utile sous bombardement F^- ($6{,}9 \cdot 10^{-7}$) est inférieur à ceux sous bombardement Cl^- ($1 \cdot 10^{-5}$) et Br^- ($9{,}5 \cdot 10^{-6}$) qui sont presque identiques.

La formation des molécules fortement volatiles SiF_y (y= 1,…,4) sous bombardement F^- est connue [193]. Vu le comportement chimique similaire des halogènes, il est probable que des molécules SiX_Y (X = Cl, Br, I) sont formées.. Par contre, il n'est pas connu si ces molécules sont aussi volatiles que la molécule SiF_y ou si les liaisons de ces molécules SiX_Y à la surface des différents semi-conducteurs sont plus fortes. Dans ce cas, la concentration des molécules SiX_Y serait plus élevée que celle des molécules SiF_x. Ainsi, l'ionisation du silicium implanté dans les matrices InGaAs et InGaAsP serait plus probable sous bombardement Cl, Br et I, ce qui expliquerait les rendements utiles élevés du Si Dans le cas de la matrice AsGaAl, il existe une concentration plus élevée des halogènes suite à des liaisons halogène-Al stables à la surface. Ainsi le rendement utile plus élevé sous bombardement halogénure de cette matrice par rapport aux autres matrices serait expliqué. Ces rendements utiles sont comparables à ceux mesurés pour la matrice Si pur.

Comme dernier élément, un implant de bore dans les différentes matrices semi-conductrices a été analysé (Figure 5.15).

A cause des propriétés chimiques similaires du bore et du silicium, un comportement identique à celui du silicium a été remarqué pour le bore sous bombardement oxygène. Ainsi le rendement utile le plus élevé a été mesuré pour la matrice Si ($4{,}7 \cdot 10^{-3}$) suivi de celui des matrices AsGaAl ($1{,}3 \cdot 10^{-3}$), InGaAs ($3{,}5 \cdot 10^{-4}$) et InGaAsP ($1{,}2 \cdot 10^{-4}$). Ces rendements utiles sont dans le même ordre de grandeur que ceux mesurés pour le silicium.

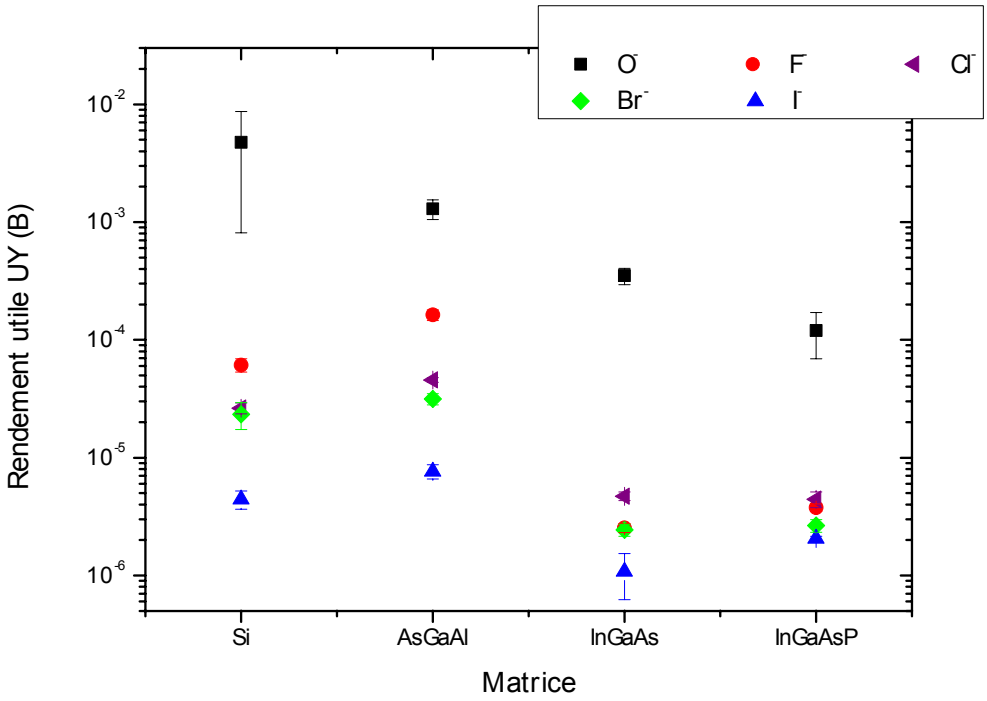


Figure 5.15. : Rendement utile de l'élément B implanté dans différentes matrices semi-conductrices

Des rendements utiles inférieurs ont été mesurés pour le bombardement halogénure. Ainsi le rendement utile sous bombardement F^- ($6{,}1 \cdot 10^{-5}$) de la matrice Si était plus élevé d'un ordre de grandeur que celui sous bombardement I^- ($4{,}4 \cdot 10^{-6}$). Des rendements utiles intermédiaires ont été mesurés par le bombardement Cl^- ($2{,}6 \cdot 10^{-5}$) et Br- ($2{,}3 \cdot 10^{-5}$).

Des rendements utiles similaires ont été trouvés pour le bombardement F^- ($1{,}6 \cdot 10^{-4}$), Cl^- ($4{,}5 \cdot 10^{-5}$), Br^- ($3{,}1 \cdot 10^{-5}$) et I^- ($7{,}6 \cdot 10^{-6}$) de la matrice AsGaAl.

Les rendements utiles déterminés pour les matrices InGaAs et InGaAsP sont un peu moins élevés. Pour la matrice InGaAs les rendements utiles mesurés pour le bombardement F^- ($2{,}5 \cdot 10^{-6}$), Cl^- ($4{,}7 \cdot 10^{-6}$), Br^- ($2{,}4 \cdot 10^{-6}$) et I^- ($1{,}1 \cdot 10^{-6}$) étaient dans le même ordre de grandeur.

Des rendements utiles similaires ont aussi été constatés pour la matrice InGaAsP (entre $2 \cdot 10^{-6}$ et $4{,}4 \cdot 10^{-6}$). Contrairement à l'implant de Si, le

rendement utile sous bombardement I^- était toujours le plus faible même si les différences par rapport aux bombardements F^-, Cl^- et Br^- étaient minimes pour les matrices InGaAs et InGaAsP.

Les explications données pour décrire la probabilité d'ionisation du silicium sont aussi valables pour le bore.

En général, la plus faible variation des rendements utiles des éléments Cu, Ti, Si et B en fonction des différentes matrices (i.e. le plus faible effet de matrice) a été constatée sous bombardement I^-. Une approche pour expliquer ce comportement est celle d'une concentration superficielle identique en iode, induite par la possibilité d'une adhésion plus forte que pour les autres halogènes. Ainsi, pour les analyses effectuées l'effet de matrice est diminué par le bombardement I^-.

5.9. Expériences de soufflage

Des expériences de soufflage de gaz O_2 et SF_6 ont été effectuées sur les matrices semi-conductrices pour augmenter la concentration des espèces réactives et par suite le rendement utile. La pression de gaz O_2 et SF_6 dans la chambre d'analyse a été réglée par une vanne micro-fuite. Les espèces réactives sont implantées dans l'échantillon pendant le bombardement ionique suite à des collisions. La variation de la concentration des atomes oxygène respectivement fluor implique une variation de la probabilité d'ionisation. La pression de base dans la chambre d'analyse était $1{,}3 \cdot 10^{-7}$ mbar. A cette pression, la vanne microfuite était fermée et la concentration superficielle en espèces réactives était seulement liée aux ions incidents.
Pendant la première expérience, un soufflage O_2 et SF_6 était réalisé pendant l'analyse d'un wafer de Si (Figure 5.16).
Une légère augmentation du rendement utile de $3{,}9 \cdot 10^{-2}$ à $9{,}3 \cdot 10^{-2}$ a été notée pendant le bombardement O^- et le soufflage O_2. Le rendement utile sous bombardement F^- est plus petit de deux ordres de grandeurs. Une faible augmentation de celui-ci de $2{,}9 \cdot 10^{-6}$ à $9{,}9 \cdot 10^{-6}$ pouvait être obtenue pour le soufflage SF_6.

Des mesures AES réalisées sous les conditions détaillées dans le chapitre 5.6.2. révèlent qu'une saturation en oxygène de ~60% et en fluor de ~4,5% a déjà été obtenue par bombardement O^- et F^- simple de la surface Si. Le soufflage O_2 et SF_6 ne permet pas d'augmenter ces concentrations.

La faible concentration en fluor est liée à la production des molécules SiF_x (x=1,…,4) fortement volatiles à la surface. Il en résulte un décapage de la surface Si [185, 193].

Sous bombardement F^- combiné à un soufflage O_2, une augmentation du rendement utile de $3{,}3 \cdot 10^{-4}$ à $4{,}3 \cdot 10^{-2}$ pouvait être observée. La concentration superficielle en oxygène augmente en fonction de la pression de soufflage O_2 jusqu'à la pression de saturation de $5 \cdot 10^{-5}$ mbar. Une concentration de saturation de ~50% a été mesurée par AES. Celle-ci est inférieure à celle obtenue pendant le bombardement O^-, ce qui est expliqué par la formation de molécules volatiles OF_2, O_2F_2,…, entre le fluor et l'oxygène.

Néanmoins, la formation d'une surface SiO_x (x=1, 2) à comme conséquence une augmentation de la probabilité d'ionisation des atomes Si éjectés. Dans ce contexte, il faut se rendre compte que le processus d'ionisation pour le bombardement F^- est décrit par le modèle à effet tunnel électronique, tandis que pour la surface Si oxydée le processus d'ionisation est plutôt expliqué par le modèle de rupture de liaison. Pour une surface partiellement oxydée, l'augmentation de la probabilité d'ionisation est liée d'une part à la variation du travail de sortie est d'autre part au processus de la rupture de liaison qui est d'autant plus probable si la concentration superficielle en oxygène augmente.

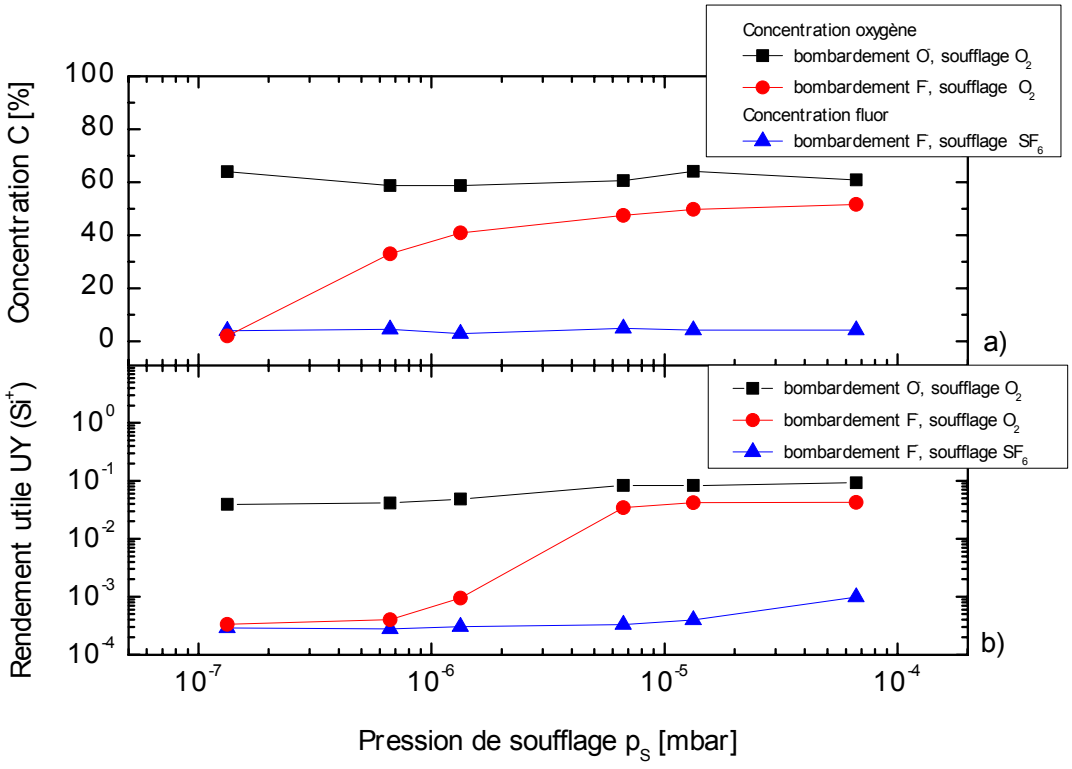


Figure 5.16. : Augmentation de la concentration de l'oxygène et du fluor (a) et variation du rendement utile de Si (b) induite par le soufflage O_2 et SF_6

Des expériences de soufflage SF_6 pendant le bombardement F^- ont aussi été réalisées pour les semi-conducteurs GaAs, InP et Ge (Figure 5.17).

La concentration superficielle en fluor en fonction de la pression de soufflage était presque constante pour les différentes surfaces. La concentration la plus faible en fluor de 1,6±0,7% a été mesurée pour la matrice InP. Une concentration plus élevée a été déterminée à la surface Ge (4,4±0,6%) suivie de la concentration mesurée à la surface GaAs (8,2±0,8%). Seulement de faibles variations de la concentration du fluor, qui sont dans les limites des erreurs de mesures AES ont été constatées pendant l'augmentation de la pression SF_6 dans la chambre d'analyse. Ainsi une saturation en fluor des différentes surfaces a déjà été obtenue sans soufflage SF_6.

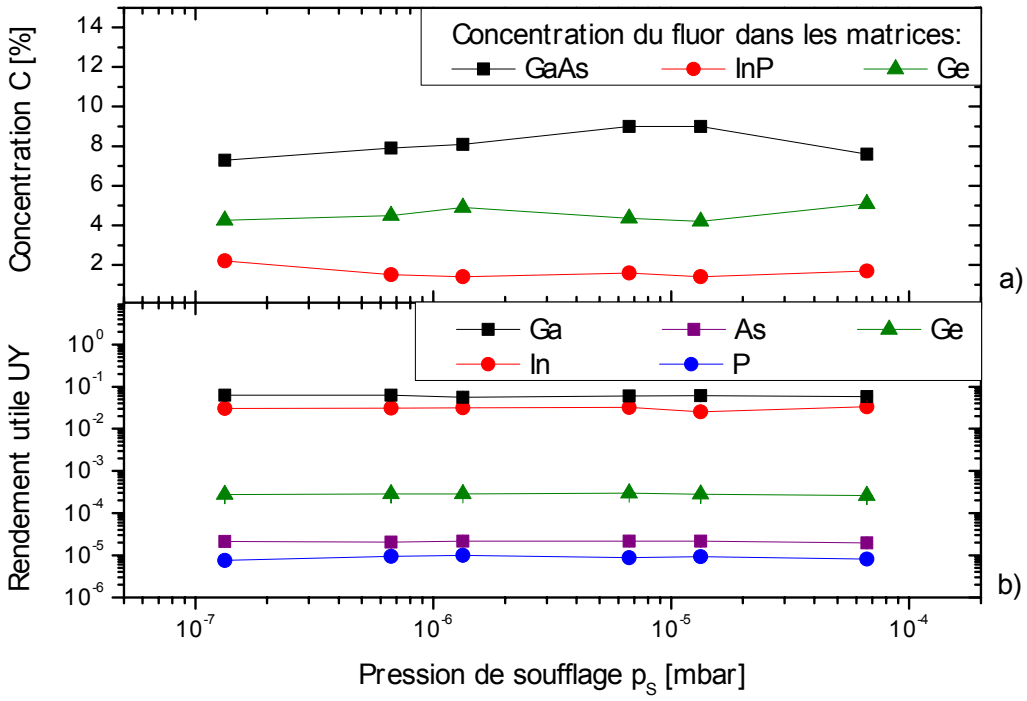


Figure 5.17. : Expériences de soufflage SF_6 pendant le bombardement F^- des échantillons GaAs, InP et Ge ; concentration du fluor (a) et rendement utile (b)

Un rendement utile de $3{,}3 \cdot 10^{-4}$ et de $9 \cdot 10^{-6}$ pour l'indium respectivement pour le phosphore a été mesuré. De même que pour l'analyse de l'InP, le rendement utile du Ga ($6 \cdot 10^{-2}$), As ($2{,}1 \cdot 10^{-5}$) et du Ge ($2{,}8 \cdot 10^{-4}$) ne variait que faiblement en fonction de la pression de soufflage. Suite à des processus de décapage, une augmentation de la concentration superficielle en fluor ne pouvait pas être obtenue. En conséquence, aucune variation du travail de sortie des différentes surfaces ne pouvait être réalisée et ainsi, une augmentation du rendement utile des éléments analysés ne pouvait pas être notée.

Finalement des expériences de soufflage SF_6 et O_2 pendant le bombardement F^- de la surface InP ont été réalisées (Figure 5.18).

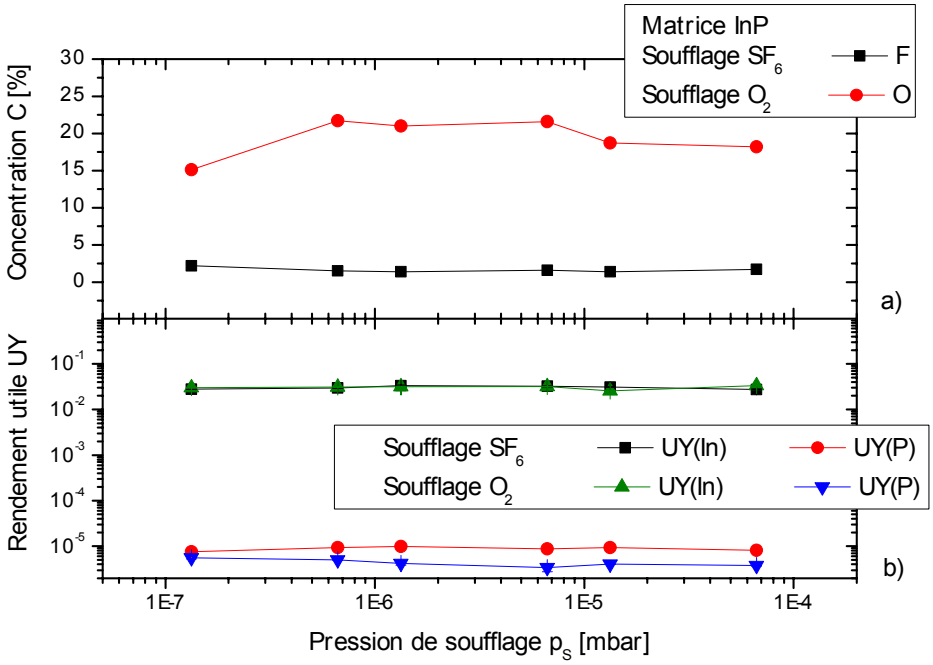


Figure 5.18. : Expériences de soufflage O_2 et SF_6 pendant le bombardement F^- de la surface InP : concentration de l'oxygène et du fluor (a), rendement utile de l'indium et du phosphore (b).

La concentration élevée en oxygène à une pression de $1{,}3 \cdot 10^{-7}$ mbar est liée à une oxydation de la surface InP suite au contact avec l'air de l'échantillon pendant son transfert du SIMS vers l'AES. Une saturation en oxygène de ~20±1% de la surface a déjà été constatée à partir de faibles pressions de soufflage O_2 ($6{,}6 \cdot 10^{-7}$ mbar). Suite à la saturation en oxygène, une augmentation du rendement utile de l'In et du P en fonction de la pression de soufflage ne pouvait pas être mesurée. Malgré la concentration superficielle plus élevée en oxygène, aucune différence entre les rendements utiles de l'In mesurés pour le soufflage O_2 comparé au soufflage SF_6 ne pouvait être constatée. Ainsi un rendement utile de $\sim 3{,}3 \cdot 10^{-2}$ à été mesuré pour les deux séries d'expériences.

Pour le phosphore, un rendement utile légèrement plus élevé ($9 \cdot 10^{-6}$) a été mesuré pour le soufflage SF_6, par rapport à celui ($4 \cdot 10^{-6}$) mesuré pour le soufflage O_2, Aucune explication n'a été trouvée pour expliquer ce comportement.

5.10. Conclusions

Le rendement de pulvérisation de différents échantillons semi-conducteurs et métalliques a été mesuré sous bombardement O^-, F^-, Cl^-, Br^- et I^-. Le rendement de pulvérisation augmente avec la masse des ions incidents. La détermination de la concentration surfacique des halogènes en utilisant un modèle de rétention basique donnait une bonne approximation pour les échantillons métalliques. Suite à des processus de décapage des semi-conducteurs qui ne sont pas considérés par le modèle de rétention, la détermination de la concentration surfacique des halogènes dans les semi-conducteurs n'est pas possible par ce modèle.

Une augmentation de la probabilité d'ionisation en fonction de l'électronégativité des ions incidents et de la concentration superficielle de ceux-ci pouvait être validée expérimentalement pour les matrices Ni, Cu et Ag. En ce qui concerne les semi-conducteurs analysés, une augmentation de la probabilité d'ionisation sous bombardement halogène suite à une électronégativité plus favorable par rapport à un bombardement oxygène a été empêchée par la faible concentration surfacique des halogènes. Ceci explique la faible probabilité d'ionisation et donc le faible rendement utile trouvé pour les matrices semi-conductrices.

La variation du rendement utile par l'effet de matrice a été analysée pour des implants des éléments Cu, Ti, Si et B dans différentes matrices semi-conductrices. Le bombardement I^- s'est avéré le plus adéquat pour diminuer l'effet de matrice, mais les rendements obtenus sont plus faibles que pour les autres bombardements.

Aucune amélioration du rendement utile n'était possible par le soufflage SF_6 pendant les analyses d'échantillons semi-conductrices sous bombardement F^-. Par contre, les rendements utiles pouvaient être augmentés sous bombardement F^- par soufflage O_2.

En considérant ces résultats, une amélioration de la probabilité d'ionisation par le bombardement avec les halogènes semble seulement possible pour quelques cas spécifiques.

Conclusions et Perspectives

Lors de cette thèse, une étude sur la génération des ions négatifs F^-, Cl^-, Br^- et I^- a été réalisée à l'aide d'un duoplasmatron non-modifié de Cameca. Une étude du diamètre du faisceau, du courant et de la brillance de la source en mode F^-, Cl^-, Br^- et I^- a été effectuée en fonction des différents paramètres de réglage : la pression, le champ magnétique et le courant d'arc. Les performances obtenues ont été comparées à celles en mode O^- pour lequel la source a été développée initialement.

La brillance de la source de 200 $A/cm^2 \cdot sr$ en mode F^- était 5 fois plus élevée qu'en mode O^- suite à un courant F^- plus élevé tout en gardant un diamètre similaire à celui en mode O^-. Les brillances en mode Cl^-, Br^- et I^- étaient inférieures d'un facteur 2 à 4 par rapport à celle mesurée en mode O^-. Ceci était dû à la fois à des courants plus faibles et des diamètres plus élevés. Les faisceaux F^-, Cl^-, Br^- et I^- générés étaient suffisamment stables pour effectuer des analyses SIMS.

La stabilité du duoplasmatron en mode halogène pourrait être améliorée davantage si on comprenait mieux les processus d'ionisation dans le plasma. Une étude sur la répartition des charges dans le plasma sera nécessaire pour expliquer ces processus. En plus, des modifications à apporter au duoplasmatron, surtout au niveau des électrodes, pourraient également permettre une augmentation de la stabilité et de la durée de vie. Finalement, notre étude sur la génération des ions halogénures pourrait être étendue dans le futur à d'autres gaz afin d'explorer d'autres pistes.

Les rendements de pulvérisation sous bombardement O^-, F^-, Cl^-, Br^- et I^- ont été mesurés expérimentalement pour différents échantillons métalliques et semi-conducteurs. Les valeurs expérimentales ont été comparées aux résultats obtenus par des simulations TRIM. Pour ces mêmes échantillons, nous avons étudié les rendements utiles et par là les processus d'ionisation qui sont en jeu pour les différents types d'ions primaires et de matrices.

Le processus de pulvérisation ainsi que la formation des ions secondaires dépendent fortement de la matrice analysée.

Pour les semi-conducteurs, des processus de décapage chimique ont été remarqués. Ce décapage chimique est à l'origine de différences remarquées entre les résultats expérimentaux et les simulations TRIM, qui ne tiennent pas compte de tels effets chimiques. La concentration superficielle en halogène, mesurée par spectroscopie à électrons Auger, s'est avérée être beaucoup plus faible que celle déduite du modèle de rétention basique basé sur le rendement de pulvérisation. Suite à ces concentrations faibles, l'état chimique de la surface n'était que faiblement modifié pendant le bombardement. Une amélioration de la probabilité d'ionisation par rapport au bombardement O^- n'était pas possible pour les semi-conducteurs.

Dans le cas des échantillons métalliques, une couche superficielle contenant des halogènes s'est formée pendant l'irradiation ionique. Le potentiel de la surface a été modifié par la concentration superficielle en halogène. Comme pour les semi-conducteurs, des désaccords entre le rendement de pulvérisation mesuré expérimentalement et déterminé par simulations TRIM, qui ne considèrent pas les changements de la composition pendant le bombardement, ont été remarqués. Une amélioration de la probabilité d'ionisation sous bombardement halogène par rapport au bombardement oxygène a été remarquée pour les éléments métalliques, notamment le Ni, Cu et l'Ag, qui forment seulement des liaisons faibles avec l'oxygène. Pour ces échantillons, une amélioration du rendement utile sous bombardement F^- de 1 à 2 ordres de grandeurs par rapport à celui mesuré sous bombardement O^- a été constatée.

Tandis que dans la plupart des cas, la description du processus d'ionisation décrite par le modèle à effet tunnel électronique était cohérente avec les résultats expérimentaux, ce modèle n'était que partiellement valable pour les éléments formant des liaisons fortes avec les halogènes. Dans ces cas, il fallait aussi considérer le modèle de rupture de liaison pour la description correcte du processus d'ionisation.

L'effet de matrice a été étudié en analysant différents éléments implantés dans des matrices semi-conductrices. Suite à une concentration superficielle faible en halogène, le rendement utile des éléments implantés sous bombardement halogène était inférieur à celui sous bombardement O^-, même pour les éléments formant des liaisons fortes avec les halogènes. Bien que l'effet de matrice soit toujours présent, le bombardement I^- s'est avéré le plus adéquat pour diminuer l'effet de matrice.

Finalement, des analyses de matrices semi-conductrices sous bombardements O^- et F^- combinés à des soufflages O_2 respectivement SF_6 ont été réalisées. Suite au processus de décapage, aucune augmentation de la concentration superficielle en fluor n'a été possible par le soufflage SF_6. En conséquence, une amélioration de la probabilité d'ionisation par rapport au bombardement F^- seul n'était pas possible. Par contre, une augmentation du rendement utile en fonction de la concentration superficielle en oxygène pouvait être observée sous bombardement F^- accompagné d'un soufflage O_2.

Au niveau des processus physiques et chimiques à la surface des différents échantillons, induits par le bombardement halogène, une étude de ceux-ci en termes de concentration en espèces réactives implantées, de variation du travail de sortie, …, est nécessaire pour bien comprendre et améliorer la génération des ions secondaires. Dans ce contexte des expériences de soufflage avec des gaz halogénures est une possibilité pour analyser l'effet de la concentration en halogène à la surface des échantillons. A concentration superficielle égale en fluor, chlore, brome et iode, le processus d'ionisation peut être analysé en fonction de l'électronégativité des halogènes.

Suite aux liaisons fortes entre les halogènes et certains éléments métalliques, une étude plus détaillée du processus d'ionisation par rupture de liaisons serait intéressante. Ainsi, la variation du rendement utile en fonction de l'affinité électronique des halogènes et de la concentration superficielle en halogène pourrait être étudiée.

Une application potentielle des bombardements halogènes est l'analyse de gaz nobles dans des matrices semi-conductrices, pour laquelle aucun moyen de quantification n'existe aujourd'hui. Ceci constitue un sujet de recherche

actuel dans le domaine des semi-conducteurs. Par la formation des ions métastable XY (X=He, Ne, Ar, Kr, Xe ; Y=F, Cl, Br, I), la détection de ces éléments de gaz rare sous bombardement halogène pourrait être réalisée.

Bibliographie

[1] A. Benninghoven, F.G. Rüdenauer, H.W. Werner, dans Secondary Ion Mass Spectrometry, Basic Concepts, Instrumental Aspects, Applications and Trends, P.J. Elving, J.D. Winefordner, I.M. Kolthof (Eds), John Wiley and Sons, New York, 1987

[2] D. Schuetzle, T.J. Prater, S. Kaberline, J.E. deVries, A.Bayly, P.Vohralik, Rev. Sci. Instrum., AIP, 60 (1989) 53

[3] C.M. Ng, A.T.S. Wee, C.H.A. Huan, A. See, Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. B, 179 (2001) 557

[4] É. Darque-Ceretti, H.-N. Migeon, M. Aucouturier, dans Émission ionique secondaire SIMS, Procédures d'analyse P 2 619

[5] É. Darque-Ceretti, H.-N. Migeon, M. Aucouturier, dans Émission ionique secondaire SIMS, Principes et appareillages P 2 618

[6] F. Green, I. Gilmore, M. Seah, Appl. Surf. Sci., 252 (2006) 6591

[7] M. Pellin, C. Young, W. Calaway, D. Gruen, Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. B, 13 (1986) 653

[8] C. Magee, R. Hockett, T. Büyüklimanli, I. Abdelrehim, J. Marino, Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. B, 261 (2007) 594

[9] Y. Yamamoto, N. Shimodaira, Appl. Surf. Sci., 255 (2008) 860

[10] T. Janssens, C. Huyghebaert, W. Vandervorst, Appl. Surf. Sci., 203-204 (2003) 90

[11] T. Janssens, C. Huyghebaert, W. Vandervorst, A. Gildenpfennig, H.H. Brongersma, Appl. Surf. Sci., 203-204 (2002) 30

[12] A. Takano, H. Takenaka, Appl. Surf. Sci., 255 (2008) 1348

[13] P. Rostam-Khani, J. Philipsen, E. Jansen, H. Eberhard, P. Vullings, Appl. Surf. Sci., 252 (2006) 7255

[14] T. Matsunaga, S. Yoshikawa, K. Tsukamoto, Surf. Sci., , 515 (2002) 390

[15] Y. Gao, I. Ardelean, D. Renard, B. Rose, Y. Jin, Appl. Surf. Sci., 50 (1991) 131

[16] P. Chen, T. Janssens, W. Vandervorst, Appl. Surf. Sci., 252 (2006) 7239

[17] M. Perego, S. Ferrari, M.Fanciulli, Appl. Surf. Sci., 252 (2006) 7236

[18] K. Li, J. Lin, A. T. S. Wee, K. L. Tan, Z. C. Feng, J. B Webb, Appl. Surf. Sci., 99 (1996) 59

[19] R. Asomoza, O. Merkulova, A. Merkulov, M. A. Vidal, B. Salazar, Appl. Surf. Sci., 126 (1998) 205

[20] L. Houssiau, R. G. Vitchev, T. Conard, W. Vandervorst, H. Bender, Appl. Surf. Sci., 231-232 (2004) 585

[21] S. Suzuki, H. Shibata, M. Ito, T. Kimura, Appl. Surf. Sci., 255 (2008) 1327

[22] S. Lozano-Perez, M. Schröder, T. Yamada, T. Terachi, C. English, C. Grovenor, Appl. Surf. Sci., 255 (2008) 1541

[23] G. Gillen, A. Fahey, M. Wagner, C. Mahoney, Appl. Surf. Sci., 252 (2006) 6537

[24] S. Chandra, Appl. Surf. Sci., 231-232 (2004) 467

[25] J.N. Audinot, M. Senou, H.-N. Migeon, M. Many, Appl. Surf. Sci., 255 (2008) 1185

[26] J.N. Audinot, S. Schneider, M. Yegles, P. Hallegot, R. Wennig, H.-N. Migeon, Appl. Surf. Sci., 231-232 (2004) 490

[27] W. Römer, T. Wu, P. Duchambon, M. Amessou, D. Carrez, L. Johannes, J. Guerquin-Kern, Appl. Surf. Sci., 252 (2006) 6925

[28] Sputtering by particle bombardment III, R. Behrisch and K. Wittmaack, Springer Verlag, 1991

[29] J. Lorincik, Z. Sroubek, Appl. Surf. Sci., 255 (2008) 1201

[30] F. Millot, N. Yan, J. Phys. Chem., 58 (1997) 63

[31] R. Levi-Setti, K.L. Gavrilov, P.L. Strissel, & R. Strick, Appl. Surf. Sci., 231-232 (2004) 479

[32] N. Smith, P. Tesch, N. Martin, D. Kinion, Appl. Surf. Sci., 255, (2008), 1606

[33] S. K. Guharay, S. Douglass, J. Orloff, Appl. Surf. Sci., 231-232, (2004), 926

[34] S. Maharrey, R. Bastasz, R. Behrens, A. Highley, S. Hoffer, G. Kruppa, J. Whaley, Appl. Surf. Sci., 231-232 (2004) 972

[35] R.G. Wilson, F.A. Stevie, C.W. Magee dans Secondary Ion Mass Spectrometry. A Practical Handbook of Depth Profiling and Bulk Impurity Analysis, John Wiley and Sons (1989)

[36] C. Mansilla, T. Wirtz, C. Verdeil, Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. B, 267 (2009) 2589

[37] T. Wirtz, H.-N. Migeon, Appl. Surf. Sci., 255, (2008) 1498

[38] T. Wirtz, C. Mansilla, C. Verdeil, H.-N. Migeon, Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. B, 267, (2009) 2586

[39] W. Dümmler, S. Weber, C. Tête, S. Scherrer, Int. J. Mass Spectrom., 164 (1997) 155

[40] H. Gnaser, Y. Le, W. Su, Appl. Surf. Sci., 252 (2006) 7054

[41] C. Hongo, M. Tomita, M. Suzuki, Appl. Surf. Sci., 144-145, (1999), 306

[42] D. Marseilhan, J. Barnes, F. Fillot, J. Hartmann, P. Holliger, Appl. Surf. Sci., 255, (2008), 1412

[43] T. Wirtz, B. Duez, H.-N. Migeon, H. Scherrer, Int. J. Mass Spectrom., 209, (2001), 57

[44] H.-N. Migeon, C. Le Pipec, J.J. Le Goux, dans Secondary Ion Mass Spectrometry V, A. Benninghoven, R.J. Colton, D.S. Simons, H.W. Werner (Eds), Springer-Verlag, Berlin, 1985, p. 155

[45] H.-N Migeon, M. Schuhmacher, B. Rasser, dans Secondary Ion Mass Spectrometry VII, A.Benninghoven, C.A. Evans, K.D.McKeegan, H.A. Storms, H.W. Werner (Eds), John Wiley & Sons, Chichester, 1989 p. 879

[46] C. MILLON, Thèse : Contribution à l'étude de procédés de réalisation de structures métal/PZT/métal sur silicium pour microsystèmes piézoélectriques, 2003

[47] H. Liebl, dans Secondary Ion Mass Spectrometry II, A.Benninghoven, C.A. Evans, R.A. Powell, R. Shimizu, H.A. Storms (Eds), Springer-Verlag, Berlin, 1979, p.176

[48] J., Lorincik, K. Franzreb, P.Williams, Appl. Surf. Sci., 231-232 (2004) 921

[49] G. Slodzian, dans Secondary Ion Mass Spectrometry II, A. Benninghoven, C.A. Evans, R.A. Powell, R. Shimizu, H.A. Storms (Eds), Springer-Verlag, Berlin, 1979, p. 181

[50] G. Slodzian, dans Secondary Ion Mass Spectrometry VI, A. Benninghoven, A.M. Huber, H.W. Werner (Eds), John Wiley & Sons, Chichester, 1987 p. 3

[51] A. Septier, dans Applied charged particle optics, Part B, Academic Press, New York, 1980.

[52] Wirtz, T. Thèse : Optimisation de l'analyse quantitative des matériaux en utilisant des agrégats MCs_x^+ : application au développement de la technique Cation Mass Spectrometry (CMS), 2002

[53] V.V. Makarov, A.Y. Balashov, dans Secondary Ion Mass Spectrometry VIII, A. Benninghoven, K.T.F. Janssen, J. Tümpner, H.W.Werner (Eds), John Wiley & Sons, Chichester, 1991, p. 255

[54] J.M. Gourgout, dans Secondary Ion Mass Spectrometry II, A. Benninghoven, C.A. Evans, R.A. Powell, R. Shimizu, H.A. Storms (Eds), Springer-Verlag Berlin, 1979, p. 286

[55] R.A. Outlaw & H.G. Tompkins
Ultrahigh Vacuum Design and Practice, AVS Education Committee Book Series, Vol. 3, 2009

[56] Low-Energy Ion Irradiation of Solid Sufaces, H.Gnaser, 1999

[57] P.Sigmund, Phys. Rev., 184 (1969) 383

[58] G. Falcone, Surf. Sci., 187 (1987) 212

[59] A. E. Morgan, H. A. M. de Grefte, N. Warmoltz, H.W. Werner, H.J. Tolle, Appl. Surf. Sci., 7 (1981) 372

[60] H. Lee, H.J. Kang, S.K. Oh, D.W. Moon, Surf. Interface Anal., 38 (2006) 1558

[61] C. Huyghebaert, T. Conard, W. Vandervorst, Appl. Surf. Sci., 231-232 (2004) 693

[62] W. Eckstein, R. Preuss, J. Nucl. Mater., 320 (2003) 209

[63] Sputtering by particle bombardment, R.Behrisch and W. Eckstein, Springer, 2007

[64] V. I. Shulga, Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. B, , 170 (2000) 347

[65] R.C. Sobers, K. Franzreb, P. Williams, Appl. Surf. Sci., 231-232 (2004) 729

[66] K. Wittmaack, Surf. Sci., 90 (1979) 557

[67] G. Nagy, L. Gelb, A. Walker, Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 16 (2005) 733

[68] V. Shulga, Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. B, 254 (2007) 200

[69] F. Kötter, A. Benninghoven, Appl. Surf. Sci., 133 (1998) 47

[70] D. Stapel, O. Brox, A. Benninghoven, Appl. Surf. Sci., 140 (1999) 156

[71] E. T. Ada, L. Hanley, Int. J. Mass Spectrom, 174 (1998) 231 - 244

[72] Y. L. Beyec, Int. J. Mass Spectrom., 174 (1998) 101

[73] G. Gillen, J. Batteas, C. A. Michaels, P. Chi, J. Small, E. Windsor, A. Fahey, J. Verkouteren, K. Kim, Appl. Surf. Sci., 252 (2006) 6521

[74] A. Wucher, Appl. Surf. Sci., 252 (2006) 6482

[75] N. Wehbe, M. Fallavier, S.D. Negra, J. Depauw, A. Brunelle, H. Andersen, Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. B, 268 (2010) 2596

[76] T. Seki, T. Murase & J. Matsuo, Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. B, 242 (2006) 179

[77] N. Toyoda, I. Yamada, Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. B, 267 (2009) 1415

[78] K.I. Grais, A. Shaltout, S. Ali, R. Boutros, K. El-behery, Z. El-Sayed, Phy. B, 405 (2010) 1775

[79] J. Lindhard, M. Scharff, Phys. Rev., 124 (1961) 128

[80] V. I. Shulga, Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. B, 187 (2002) 178

[81] W. Hauffe, dans : Secondary Ion Mass Spectrometry III, A. Benninghoven, J. Giber, J.László, M. Riedel, H.W. Werner (Eds), Springer-Verlag, Berlin, 1981, p. 206

[82] V. I. Shulga, Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. B, 152 (1999) 49

[83] M. H. Shapiro, E. Trovato, T. A. Tombrello, Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. B, 180 (2001) 58

[84] G. Falcone, P. Sigmund. Appl. Phys., 25 (1981) 307

[85] V.I. Shulga, W.Eckstein, Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. B, 145 (1998) 492

[86] W. Eckstein, V.I. Shulga, Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. B, 164-165 (2000) 748

[87] M.A. Karolewski, R.G. Cavell, Appl. Surf. Sci., 193 (2002) 11

[88] H.A. Storms, K.F. Brown, J.D. Stein, Anal. Chem, 49 (1977) 2023

[89] V.R. Deline, C.A. Evans & P. Williams, Appl. Phys. Lett., AIP, 33 (1978) 578

[90] K. Franzreb, P. Williams, J. Lörincík, Z. Sroubek, Appl. Surf. Sci., 203-204 (2003) 39

[91] H. Gnaser, Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. B, 212 (2003) 407

[92] H. Gnaser, R. Golser, W. Kutschera, A. Priller, P. Steier & C. Vockenhuber, Appl. Surf. Sci., 231-232 (2004) 117

[93] R. Brako, D. Newns, Surf. Sci., 108 (1981) 253

[94] M.L. Yu and N.D. Lang, Phys. Rev. Lett., 50 (1983) 127

[95] M. L. Yu, J. Vac. Sci. Technol. A., 1 (1983) 500

[96] A. Wucher, Appl. Surf. Sci., 255 (2008) 1194

[97] D.V. Klushin, M.Y. Gusev, I.F. Urazgil'din, Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. B, 100 (1995) 316

[98] P. Philipp, Thèse : Analyses quantitatives par SIMS dans le mode secondaire négatif, 2005

[99] K. Franzreb, J. Lörincík, P. Williams, Surf. Sci., 573 (2004) 291

[100] P. Philipp, T. Wirtz, H.-N. Migeon, H. Scherrer, Int. J. Mass Spectrom., 253 (2006) 71

[101] P. Philipp, T. Wirtz, H.-N. Migeon, H. Scherrer Int. J. Mass Spectrom., 264 (2007) 70

[102] K. Wittmaack, Surf. Sci., 112 (1981) 168

[103] K. Wittmaack, Appl. Surf. Sci., 203-204, (2003) 20

[104] Handbook of Ion Sources, Bernhard Wolf, CRC Press, Boca Raton, 1995

[105] J.-L. Delcroix, A Bers, Physique des plasmas 1, CNRS editions, 1994

[106] M.A. Lieberman, A.J. Lichtenberg, Principles of plasma discharges and materials processing, second edition, Wiley Interscience, 2005

[107] C.M. Braams, P. Zieske, M.J. Kofoid, Rev. Sci. Instrum., 36 (1965) 1411

[108] H. Zhang, Ion Sources, Springer, 1999

[109] J. R. J. Bennett, High Charge State Heavy Ion Sources Nucl. Sci., IEEE Transactions, 18 (1971) 55

[110] W.Demtröder, Experimentalphysik 2, Elektrizität und Optik, Vol2, Springer (Berlin), 1999

[111] Manfred von Ardenne, Tabellen der Elektronenphysik, Ionenphysik und Übermikroskopie. Bd. 1. Hauptgebiete (VEB Dt. Verl. d. Wissenschaften), 1956

[112] K. Prelec, T. Sluyters, M.Grossman, IEEE Transactions on Nuclear Science, NS-24 (1977) 1521

[113] C.D. Coath, J.V.P. Long, Rev. Sci. Instrum., 66 (1995) 1018

[114] C.D. Moak, H.E. Banta, J.N. Thurston, J.W. Johnson, R.F. King, Rev. Sci. Instrum., AIP, 30 (1959) 694

[115] L.P. Veresov, O.L. Veresov, M.I. Dzkuya, Y.N. Zhukov, G.V. Kuznetsov, I.A. Tsekvava, Tech. Phys., 46 (2001) 1256

[116] B.K. Kondrat'ev, V.I. Turchin, Instruments and Experimental Techniques, 43 (2000) 787

[117] B.K. Kondrat'ev, V.I. Turchin, Instruments and Experimental Techniques, 46 (2003) 90

[118] B.K. Kondrat'ev, V.S. Stolbunov, V.I. Turchin, Pribory i Tekhnika Eksperimenta, (2004), 39-42

[119] B. Rout, R. Greco, N. Pastore, A.D. Dymnikov, G.A. Glass, Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. B, 241 (2005) 382

[120] G. Gillen, F. Chmara,dans : Secondary Ion Mass Spectrometry XI, G. Gillen, R. Lareau, J. Bennette, F. Stevie (Eds), John Wiley & Sons, Chichester, 1997

[121] M.E. Abdelaziz, A.M. Ghander, EEE Transactions on Nuclear Science, (1967) 46

[122] C. Lejeune, Nuclear Instruments and Methods, 116 (1974) 417

[123] M.G. Dowsett, E.H.C. Parker, Int. J. of Mass Spectrom., 52 (1983) 299

[124] C. Lejeune, Nuclear Instruments and Methods, 116 (1974) 429

[125] L.E. Collins, R.J. Brooker, Nuclear Instruments and Methods, 15 (1962) 193

[126] B. Bouchy-Lorentz, M. Remy, C. Muller, Int. J. Mass Spectrom., 22 (1976) 147

[127] N. Smith, P. Tesch, N. Martin, D. Kinion, Appl. Surf. Sci., 255 (2008) 1606

[128] V. Tondare, J. Vac. Sci. Technol. A, 23 (2005) 1498

[129] Rapport Cameca : Duoplasmatron ion sources with Cameca SIMS instruments, 2003

[130] http://www.peabody-scientific.com/page15.html

[131] http://www.physicon.com/products.html

[132] http://www.pelletron.com/plusion.htm

[133] Base de technique du vide, calculs et tables, édition 4/87, Leybold-Heraeus, 1987

[134] Manuel d'utilisation IMS6f, CAMECA

[135] J.J. Le Goux, H.N. Migeon, Secondary Ion Mass Spectrometry III, A. Benninghoven, J. Giber, J.László, M. Riedel, H.W. Werner (Eds), Springer-Verlag, Berlin, 1981, p. 52

[136] J.H. Moore, C. Christopher, D. Michael, A. Copelan, Building Scientific Aparatus, third edition, Perseus books, Cambridge, 2002, chap. 5

[137] K.J Hanszen, R. Lauer, dans Focusing of charged particles, Vol I, A. Septier, Academic Press, New York, 1967

[138] J. Park, N. Lee, J. Lee, J. Park, H. Park, Microelectron. Eng., 82 (2005) 119

[139] J.W. Bartha, J. Greschner, M. Puech, P. Maquin, Microelectron. Eng., 27 (1995) 453

[140] A. Settaouti, L. Settaouti, Electric Power Systems Research, 80 (2010) 1104

[141] H. Joh, T. Chung, K. Chung, Thin Solid Films, In Press, Corrected Proof (2010)

[142] R. Kersting, B. Hagenhoff, P. Pijpers, R. Verlaek, Appl. Surf. Sci., 203-204 (2003) 561

[143] R. Kersting, B. Hagenhoff, F. Kollmer, R. Möllers, E. Niehuis, Appl. Surf. Sci., 231-232 (2004) 261

[144] M.S. Wagner, G. Gillen, Appl. Surf. Sci., 231-232, (2004) 169

[145] C.M. Mahoney, S. Roberson, G. Gillen, Appl. Surf. Sci., 231-232 (2004) 174

[146] K. Hiraoka, A. Shimizu, A. Minamitsu, M. Nasu, S. Fujimaki, S. Yamabe, Chem. Phys. Lett., 241 (1995) 623

[147] S. Matejcik, P. Eichberger, B. Plunger, A. Kiendler, A. Stamatovic, T.D. Märk, Int. J. Mass Spectrom., 144 (1995) L13

[148] L.G. Christophorou, J.K. Olthoff, Int. J. Mass Spectrom., , 205 (2001) 27

[149] K.C. Lobring, C.E. Check, T.M. Gilbert, L.S. Sunderlin, Int. J. Mass Spectrom., 227 (2003) 361

[150] L.S. Wielunski, G.D. Paterson, J.M. Bell, R.E. Clegg, Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. B, 215 (2004) 262

[151] K.K. Irikura, M.A. Ali, Y. Kim, Int. J. Mass Spectrom., 222, (2003) 189

[152] G.K. Jarvis, C.A. Mayhew, L. Singleton, S.M. Spyrou, Int. J. Mass Spectrom., 164 (1997) 207

[153] B. Yang, C. Huang, S. Wang, L. Wei, X. Shan, F. Qi, Y. Zhang, L. Sheng, Z. Wang, L. Hao, S. Zhou, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 144-147 (2005) 191

[154] K.G Emeleus, J.R.M. Coulter, International journal of electronics, 54 (1983) 777

[155] L.R. Grisham, S.K. Hahto, S. T. Hahto, J.W. Kwan, K. N. Leung, Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. A, 544 (2005) 216

[156] K.N. Joshipura, C.G. Limbachiya, Int. J. Mass Spectrom., 216 (2002) 239

[157] M. Vinodkumar, R. Dave, H. Bhutadia, B.K. Antony, Int. J. Mass Spectrom., 292 (2010) 7

[158] M.V. Kurepa, D.S. Babic, D.S. Belic, Chem. Phys., 59 (1981) 125

[159] L.E. Collins, R.J. Brooker, Nuclear Instruments and Methods, 15 (1962) 193

[160] J.B. Taylor, B. McNamara, Phys. Fluids, AIP, 14, (1971) 1492

[161] H. Liebl, W.W. HarisonInt. J. Mass Spectrom., 22 (1976) 237

[162] L. Pillatsch, T. Wirtz, H.-N. Migeon, H. Scherrer, Publication soumise : Use of a Duoplasmatron Ion Source for negative ion generation, Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. B, 2010

[163] N. Inoue, T. Higashino, K. Tanahashi, Y. Kawamura, J. of Crys. Growth, 227-228 (2001) 123

[164] T. E. Fischer, Physical Review, 142 (1966) 519

[165] B. Ghosh, Microelectron. Eng., 86 (2009) 2187

[166] D.R.Lide, (Editor in Chief), CRC Handbook of chemistry and physics, 75th edition, 1995, chap. 12-113

[167] P.A.W. van der Heide, Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. B, 229 (2005) 35

[168] D. Haneman, Journal of Phys. Chem. Solids, 11 (1959) 205

[169] G. Gobeli, F.Allen, Surf. Sci., 2 (1964) 402

[170] H. Kawano, T. Takahashi, Y. Tagashira, H. Mine, M. Moriyama, Appl. Surf. Sci., 146 (1999) 105

[171] P. A. W. van der Heide, Appl. Surf. Sci., 231-232 (2004) 97

[172] S. Sadewasser, T. Glatzel, M. Rusu, A. Jager-Waldau, M.C. Lux-Steiner, Appl. Phys. Lett., AIP, 80 (2002) 2979

[173] S. Sarkar, P. Chakraborty, Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. B, 232 (2005) 153

[174] I.M. Vitomirov, A. Raisanen, A.C. Finnefrock, R.E. Viturro, L.J. Brillson, P.D. Kirchner, G.D. Pettit and J.M. Woodall, Phys. Rev. B, 46 (1992) 13293

[175] L. Pillatsch, T. Wirtz, H.-N. Migeon, H. Scherrer, Publication soumise : SIMS using O^-, F^-, Cl^-, Br^- and I^- primary ion bombardment : sputtering yields and concentration of implanted primary species, Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. B, 2010

[176] J. W. Bartha, J. Greschner, M. Puech, P.Maquin, Microelectron. Eng., 27 (1995) 453

[177] R. Pessoa, H. Maciel, G. Petraconi, M. Massi, A. da Silva Sobrinho, Appl. Surf. Sci., 255 (2008) 749

[178] W. Eckstein,Vacuum, 82 (2008) 930 - 934

[179] J.P. Biersack, L.G. Haggmark, Nucl. Instrum. Methods, 174 (1980) 257

[180] C. García-Rosales, W. Eckstein, J. Roth, J. Nucl. Mater., 218 (1995) 8

[181] Y. Kudriavtsev, Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. B, 160 (1999) 307

[182] W. Vandervorst, T. Janssens, C. Huyghebaert, B. Berghmans, Appl. Surf. Sci., 255 (2008) 1206

[183] A. Müller, A. Benninghoven, Surf. Sci., 41 (1974) 493

[184] K.B. Myli, V.H. Grassian., J. Phys. Chem., 99 (1995) 1498

[185] L. Pillatsch, T. Wirtz, H.-N. Migeon, H. Scherrer, Surface and Interface Analysis, 42, (2010) 645

[186] R. Grant, R. Lambert, Surf. Sci., 146 (1984) 256

[187] S. Bourgeois, R. Gouttebaron, M. Perdereau, Surface Science, 395 (1998) 356

[188] W. Reuter, dans Secondary Ion Mass Spectrometry IV, A. Benninghoven, J. Okano, R. Shimizu, H.W. Werner (Eds), Springer-Verlag : Berlin, 1984, p.54

[189] W.Reuter, Anal. Chem, 59 (1987) 2081

[190] W Reuter, J.G. Clabes, Anal. Chem, 60 (1988) 1404

[191] G. Gillen, R. L. King, F. Chmara, J. Vac. Sci. Technol. A:, 17 (1999) 845 - 852

[192] J. Sielanko, J. Filiks, M. Sowa, J. Zinkiewics, M. Drewniak, Vakuum, 46 (1995) 1459

[193] J.W. Coburn, H.F. Winters, T. J. Chuang, J. Appl. Phys., AIP, 48 (1977) 3532

Table des Figures

Figure 1.1.: Analyse isotopique d'une cellule de souris réalisée par le NanoSIMS 50. Distribution de l'élément ^{31}P a), de l'élément ^{127}I b) et la superposition des deux images c) [25]. Des accumulations d'iode dans la cellule thyroïde sont indiquées par des flèches. 7

Figure 1.2. : a) Image de l'instrument Cameca IMS4f, b) Alignement optique du faisceau primaire et du faisceau secondaire à travers le SIMS Cameca IMS4f [46] 10

Figure 1.3. : Trajectoire du faisceau à travers les lentilles L_1, L_2 et L_3 et les diaphragmes D_1 et D_2 de la colonne primaire du SIMS IMS4f 11

Figure 1.4, : Trajectoire des ions secondaires à travers le spectromètre de masse [52]..... 13

Figure 1.5. : Simulation TRIM d'une cascade de collisions dans une matrice de Si produite par un impact d'ion F^- d'une énergie de 14,5 keV et avec un angle incident de 25° par rapport à la normale de la surface. La trajectoire de l'ion primaire F^- est marquée par les points rouges tandis que les points verts décrivent les collisions secondaires. 16

Figure 1.6 : Évolution de la fonction α en fonction du rapport des masses M_2/M_1 [1] 18

Figure 1.7. : Simulation TRIM du bombardement d'un échantillon Si par des ions F^- et I^- à incidence normale pour des énergies d'impacts croissantes 20

Figure 1.8. : Simulation TRIM du bombardement d'un échantillon Si par des ions F^- et I^- avec une énergie d'impact de 14,5 keV pour des angles d'incidence croissants. Les simulations n'ont pas tenu compte des collisions inélastiques des ions primaires avec les atomes de la cible. 21

Figure 1.9. :Variation du rendement de pulvérisation Y du Ge, bombardé avec des ions primaires Ar^+ à incidence normale, en fonction de la densité atomique. La flèche indique la densité naturelle du Ge [80]. 22

Figure 1.10. : Rendement relatif en ions secondaires négatifs pour un bombardement avec des ions primaires Cs^+ à 16.5keV et à

incidence normale. Le symbole Δ signifie qu'un échantillon composé a été utilisé pour l'élément en question [88].....25

Figure 1.11. : Rendement relatif en ions secondaires positifs pour un bombardement avec des ions primaires O^- à 13.5 keV et à incidence normale. Le symbole Δ signifie qu'un échantillon composé a été utilisé pour l'élément en question [88].....26

Figure 1.12. : Diagramme d'énergie du modèle à effet tunnel [52] 28

Figure 1.13. : Diagramme énergétique des courbes de l'énergie covalente adiabatique (i) M^0+X^0 et de l'énergie potentielle ionique (ii) M^++X^-. R_c est la distance d'intersection des deux courbes [98]. 31

Figure 1.14. : Profil en profondeur d'une matrice de Si. Les ions $^{28}Si^+$ ont été générés par le bombardement de la matrice Si avec un faisceau à ions primaires O^- 34

Figure 1.15. : Rendement utile des éléments B, Si et Al en fonction de la concentration oxygène à la surface. Les éléments B et Al ont été implantés dans la matrice de Si [99] 35

Figure 2.1 . : Schéma du duoplasmatron 45

Figure 2.2. :Diagramme de la configuration des électrodes du duoplasmatron. (1) Colonne de la cathode, (2) colonne de l'anode, K—cathode, IE—électrode intermédiaire, A—anode, C—cage d'expansion, Ext—extraction, B(z)—profil axial du champ magnétique avec les poles A et IE [122].....46

Figure 2.3. :schéma du profil de potentiel de décharge le long de l'axe dans le mode de l'arc normal. (1) plasma de la cathode K, (2) plasma de l'électrode intermédiaire IE, (3) plasma de l'anode A. V_k—potentiel près de la cathode, V_g—saut de potentiel à l'interface de constriction, V_M—diminution du potentiel près de l'anode, I_+ courant d'ions aux bouts de la colonne de l'anode [122].....47

Figure 2.4. : Influence du gaz sur l'intensité du courant à ions et sur le mode appauvri de l'arc [124].....52

Figure 3.1. : Banc test avec la trajectoire du faisceau.....56

Figure 3.2. :Calibrage du filtre de masse (PBMF). La courbe noire est la courbe de calibrage calculée à partir du champ magnétique correspondant à la masse ^{16}O. Les points rouges correspondent à différents points expérimentaux 59

Figure 3.3. : Diamètre du faisceau à ions O^- dans le plan de mesure en fonction de la tension de la lentille 60

Figure 3.4. : Mesure du diamètre du faisceau, a) procédure expérimentale, b) exemple de courbe expérimentale. Le tracé de dI/ddistance permet de remonter au profil du faisceau.....62

Figure 3.5. : Paramètres à la base de la brillance de la source 63

Figure 3.6. : Projection de la source émettant des ions dans le plan image pour le calcul de la brillance de la source.....63

Figure 4.1. : Courant d'ions, diamètre et brillance du faisceau à ions F^- en fonction de la pression et du champ magnétique 74

Figure 4.2. : Courant à ions I, diamètre d et brillance B du duoplasmatron en mode O^- en fonction de la pression.....76

Figure 4.3. :Variation du diamètre des faisceaux F^-, Cl^-, Br^- et I^- en fonction du champ magnétique à pression et courant d'arc constantsSuite à des instabilités du plasma pour des valeurs extrêmes du champ magnétique, l'intervalle de la tension appliquée à la bobine du champ magnétique diffère pour les différentes espèces ioniques. 78

Figure 4.4. : Courants à ions F^-, Cl^-, Br^- et I^- en fonction de l'intensité du champ magnétique. Le courant d'arc et la pression sont constants. 79

Figure 4.5. : Brillance du duoplasmatron en mode F^-, Cl^-, Br^- et I^- en fonction du champ magnétique. Le courant d'arc et la pression sont constants.....81

Figure 4.6. : Variation du diamètre des faisceaux F^-, Cl^-, Br^- et I^- en fonction du courant d'arc appliqué. Le champ magnétique et la pression sont constants.....83

Figure 4.7. : Courant à ions F^-, Cl^-, Br^- et I^- en fonction du courant d'arc. Le champ magnétique et la pression sont constantes. 84

Figure 4.8. : Brillance des faisceaux F^-, Cl^-, Br^- et I^- en fonction du courant d'arc. Le champ magnétique et la pression sont constants.....85

Figure 4.9. : Mesure du diamètre des faisceaux à ions F^-, Cl^-, Br^- et I^- en fonction de la pression. Le champ magnétique et le courant d'arc sont constants.....87

Figure 4.10. : Courant à ions F^-, Cl^-, Br^- et I^- en fonction de la pression. Le champ magnétique et le courant d'arc sont constants. 88

Figure 4.11. : Brillance du duoplasmatron pour F^-, Cl^-, Br^- et I^- en fonction de la pression. Le champ magnétique et le courant d'arc sont constants.....90

Figure 4.12. : Analyse EDX de l'anode du duoplasmatron après une semaine de fonctionnement avec le plasma O_2 / SF_6. Une contamination de soufre est visible. 93

Figure 5.1. : a) Dimensions du cratère et zone d'analyse, b) effet de bord, induit par le bord incliné du cratère. 98

Figure 5.2. : Profil en profondeur d'une matrice Cu sous bombardement primaire F^-. Le signal F^+ permet de tracer les instabilités éventuelles du faisceau primaire. 99

Figure 5.3. :Profil en profondeur des éléments Ti et Cu implantés (énergie d'implantation :180 keV, dose :10^{16} atomes/cm^2) dans une matrice Si. L'analyse a été réalisée sous bombardement F^-. 100

Figure 5.4. : Rendement de pulvérisation des différentes matrices sous bombardement O^-, F^-, Cl^-, Br^- et I^-. Les matrices sont classées selon leur masse atomique. 103

Figure 5.5. : Simulation TRIM du rendement de pulvérisation des différentes matrices sous bombardement O^-, F^-, Cl^-, Br^- et I^-. 107

Figure 5.6. : Comparaison du rendement de pulvérisation des matrices semi-conductrices mesuré par SIMS et déterminé par simulation TRIM. 108

Figure 5.7. : Comparaison du rendement de pulvérisation des matrices métalliques mesuré par SIMS et déterminé par simulation TRIM. 109

Figure 5.8. : Concentration des ions primaires implantés dans les différentes matrices a) résultats expérimentaux, b) simulation TRIM.....112

Figure 5.9. : Rendement utile des différents éléments en fonction de I-Φ a) vue globale, b) agrandissement de la zone $2,3 < I\text{-}\Phi < 3,7$ 117

Figure 5.10. : Corrélation entre les rendements utiles déterminés expérimentalement et le modèle à effet tunnel électronique pour les bombardements ioniques O^- et F^- 121

Figure 5.11. : Corrélation entre les rendements utiles déterminés expérimentalement et le modèle à effet tunnel électronique pour les bombardements ioniques F^-, Cl^-, Br^- et I^-. 124

Figure 5.12. : Rendement utile de Cu pulvérisé de différentes matrices semi-conductrices et de Cu métallique. Les matrices des semi-conducteurs sont classées selon leur masse atomique totale....126

Figure 5.13. : Rendement utile de Ti pulvérisé de différentes matrices semi-conductrices. Les matrices sont classées selon leur masse atomique totale. 128

Figure 5.14. : Rendement utile de Si pulvérisé de différentes matrices semi-conductrices et de Si pur. Les matrices sont classées selon la masse atomique totale. 130

Figure 5.15. : Rendement utile de l'élément B implanté dans différentes matrices semi-conductrices 132

Figure 5.16. : Augmentation de la concentration de l'oxygène et du fluor (a) et variation du rendement utile de Si (b) induite par le soufflage O_2 et SF_6 135

Figure 5.17. : Expériences de soufflage SF_6 pendant le bombardement F^- des échantillons GaAs, InP et Ge ; concentration du fluor (a) et rendement utile (b) 136

Figure 5.18. : Expériences de soufflage O_2 et SF_6 pendant le bombardement F^- de la surface InP : concentration de l'oxygène et du fluor (a), rendement utile de l'indium et du phosphore (b). 137

Liste des Tableaux

Tableau 2.1. : Affinité électronique de l'oxygène et des halogènes[105] 44

Tableau 3.1. : Paramètres ajustés pour la détermination de la brillance.....65

Tableau 4.1. : Espèces extraites des différents plasmas 72

Tableau 4.2. : Conditions expérimentales ajustées pour l'étude en fonction du champ magnétique.....76

Tableau 4.3. : Calcul du rapport entre les masses et les courants.....80

Tableau 4.4. : Résumé des conditions expérimentales ainsi que des résultats trouvés pour O^-, F^-, Cl^-, Br^- et I^- 91

Tableau 5.1. : Résumé des valeurs du travail de sortie des matrices considérées ainsi que du potentiel d'ionisation des différents éléments analysés 96

Tableau 5.2. : Concentration superficielle de l'oxygène et du fluor pour les différentes matrices semi-conductrices et pour l'argent : mesures par spectroscopie Auger et détermination par le modèle de rétention basique de l'équation 5.4 en utilisant le rendement de pulvérisation Y mesuré expérimentalement 114

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Monsieur Camille RIPOLL, Professeur, Faculté des Sciences de Rouen, Mont Saint Aignan
Monsieur Günter BORCHARDT, Professeur, Institut für Metallurgie, Clausthal-Zellerfeld

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur PILLATSCH Lex

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

"Bombardement ionique O^-, F^-, Cl^-, Br^- et I^- en SIMS : génération par duoplasmatron et étude du potentiel analytique".

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

en " **"Sciences des Matériaux"** Spécialité : **"Science et Ingénierie des Matériaux et Métallurgie"**

Fait à Vandoeuvre, le 12 octobre 2010
Le Président de l'I.N.P.L.,
F. LAURENT

TEL. 33/03.83.59.59.59
FAX. 33/03.83.59.59.55

Bombardement ionique O^-, F^-, Cl^-, Br^- et I^- en SIMS : génération par duoplasmatron et étude du potentiel analytique

SIMS est une technique d'analyse sensible de la surface. La probabilité d'ionisation dépend de l'état chimique de la surface. La génération des ions positifs est améliorée par le bombardement de la surface avec des éléments électronégatifs.
Sur le NanoSIMS 50 de CAMECA, dont la configuration optique nécessite une polarité opposée entre ions primaires et secondaires, l'analyse des ions positifs se fait sous bombardement d'ions O^-, générés dans un duoplasmatron. La faible brillance de la source en mode O^- a comme conséquence une faible résolution latérale des analyses. Pour y remédier, nous avons étudié la possibilité de générer d'autres faisceaux d'ions primaires négatifs. Dans cet objectif, nous avons étudié la génération par duoplasmatron d'ions F^-, Cl^-, Br^- et I^- en fonction du champ magnétique, du courant d'arc et de la pression totale des gaz. Le courant d'ions et le diamètre du faisceau ont été mesurés afin de déterminer la brillance de la source en mode F^-, Cl^-, Br^- et I^-. Une brillance 5 fois plus élevée en mode F^- qu'en mode O^- a été déterminée.
En utilisant les faisceaux F^-, Cl^-, Br^- et I^-, le rendement de pulvérisation, la concentration d'ions primaires implantés et le rendement utile ont été mesurés pour des semi-conducteurs et des métaux. Suite à une faible concentration en halogène à la surface des semi-conducteurs, résultant des processus de décapage, le rendement utile sous bombardement halogène était plus faible que sous bombardement O^-. Pour les métaux (p.ex. Ni, Cu et Ag) par contre, une amélioration du rendement utile sous bombardement halogène jusqu'à deux ordres de grandeurs, comparé au bombardement O^-, a été mesurée.

Mots-clés: SIMS, duoplasmatron, brillance, rendement de pulvérisation, concentrations surfacique, rendement utile.

Ionic O^-, F^-, Cl^-, Br^- and I^- bombardment in SIMS: generation via duoplasmatron and study of the analytical potential

Secondary Ion Mass spectrometry (SIMS) is a powerful surface analysis technique. The ionisation probability strongly depends on the chemical surface state. The generation of positive secondary ions can be enhanced by surface bombardment with electronegative elements.
Due to the optical configuration of the CAMECA NanoSIMS 50, that necessitates an opposite polarity of incoming and ejected ions, analyses of positive ions are realized with primary O^- ions, generated in a duoplasmatron ion source. As a consequence of the low O^- brightness of the duoplasmatron source, the lateral resolution of the analyses on the NanoSIMS 50 is not satisfactory in the positive secondary mode. In this work, we studied the feasibility of different alternative negative primary ion beams. We investigated the possibility of F^-, Cl^-, Br^- and I^- ion generation with a duoplasmatron as a function of the source parameters, notably the magnetic field strength, the arc current and the total gas pressure. The ion current and the beam diameter were measured in order to determine the F^-, Cl^-, Br^- and I^- brightness of the source. A comparative study with the O^- brightness demonstrates an increase of the F^- brightness by a factor of 5.
By using the F^-, Cl^-, Br^- and I^- bombardment, the sputtering yield, the concentration of implanted primary ions and the useful yield of different semi-conductor and metal samples were analysed. As a consequence of a low halogen concentration, related to etching effects, no enhancement of the useful yield could be noticed for the semi-conductors. For metals however (e.g. Ni, Cu and Ag), useful yield enhancements by up to a factor of 100 compared to the O^- bombardment could be demonstrated.

Keyword: SIMS, duoplasmatron, brightness, sputtering yield, surface concentration, useful yield.